CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA FIBRELOR CHIMICE

E. CALISTRU



TURA TEHNICĂ

Prof. dr. ing. **ELENA CALISTRU**
Laureat al Premiului de Stat

CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA FIBRELOR CHIMICE



EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti — 1975

Lucrarea tratează, sub aspectul principalelor probleme chimice și tehnologice, întreg domeniul fibrelor artificiale și sintetice. În partea generală se fundamentează teoretic fenomenele chimice care au loc în diverse etape ale proceselor tehnologice și se dau soluțiile practice industriale pentru fibrele de bază, urmînd ca apoi la fiecare sortiment să se indice numai modul de lucru și utilajul adecvat. Cartea este împărțită în trei părți :

Din cuprins : Partea I. Generalități despre fibrele chimice ; Condiții de filare ; Proprietățile și structura fibrelor chimice ; Aspecte teoretice fundamentale ale filării din soluție (metoda umedă și uscată) sau din topitură ; încărcarea cu electricitate statică și metodele de combatere etc. Partea a II-a. Chimia și tehnologia fibrelor artificiale de viscoză-celofibră super-super cord și celofan, fibrele polinozice ; fibrele cuproamoniacale, acetat și fibrele proteice ; fibrele artificiale de natură anorganică — sticlă, metal, ceramică — și noi tipuri de fibră carbon și grafit ; utilizarea fibrelor chimice în domeniul papetar.
Partea a III-a. Chimia și tehnologia fibrelor sintetice : poliamidice, poliesterice, acrilice, poliolefinice etc., sub formă de fire continue, rețele cord, fibre scurte.

Lucrarea cuprinde întregul flux tehnologic, de la materia primă pînă la produsul ambalat, precizînd valorile parametrilor tehnologici care să asigure în bună măsură obținerea produselor cu caracteristici superioare.

Problemele legate de utilaje și instalații sînt tratate numai în măsura și la nivelul necesar elucidării unor aspecte tehnologice, indicîndu-se și criteriile pentru alegerea utilajelor.

Atenție deosebită se acordă problemelor legate de încărcarea electrostatică a fibrelor chimice, necesitatea unei ventilații bune cum și măsurile de tehnica securității muncii.

Lucrarea se adresează personalului tehnic-ingineresc din producție, cercetare și proiectare, în a cărui preocupare intră problemele legate de producerea și prelucrarea fibrelor chimice. De asemenea, poate fi folosită și de studenți.

Controlor științific : ing. SANDOR ERVIN
Redactor : ing. CECILIA ZAHARCU
Tehnoredactor : VALERIU MORĂRESCU

Bun de tipar : 6.06.1975 ; Coli de tipar : 31,75 ;
Tiraj : 960+60+30 exemplare legate.
C.Z. 677.47(002.2).

Întreprinderea Poligrafică „Banat", Timișoara, Calea Aradului nr. 1. Republica Socialistă România.

Comanda nr. 72.



Cuvînt introductiv

Dezvoltarea ascendentă a tuturor sectoarelor economiei naționale presupune un continuu progres tehnic, o permanentă documentare și preocupare pentru îmbunătățirea proceselor tehnologice existente și pentru introducerea tehnicii noi.

Apariția lucrării „Chimia și tehnologia fibrelor chimice", lucrare originală după modul de abordare, reprezintă o contribuție valoroasă la fundamentarea teoretică a fenomenelor și constituie o lucrare de nivel superior care cuprinde sub aspectul principalelor probleme chimice și tehnologice întreg domeniul fibrelor artificiale și sintetice.

Structura lucrării, pe cele trei părți, corespunde intenției de a cuprinde majoritatea problemelor de bază, de a acorda prioritate aspectelor de actualitate, insistîndu-se, în general, asupra tehnologiilor moderne, continui, existente în țară sau străinătate.

Cartea rivalizează cu ultimele tratate apărute pe plan mondial, este rezultatul unei munci susținute, a unei serioase experiențe didactice și științifice și a consultării unei vaste literaturi de specialitate.

Date fiind cele de mai sus, recomand prezenta lucrare ca fiind utilă cadrelor de ingineri, studenților, cercetătorilor și proiectanților care au contingență cu fibrele chimice.

Ing. **GHEORGHE CARANFIL**
Adjunct al Ministrului Industriei Chimice

Prefață

Industria de fibre chimice are o mare importanță economică, producția de fibre textile crescînd an de an, în ritm mereu mai accentuat, în toată lumea. În ultimii 20 de ani s-a înregistrat o schimbare importantă în utilizarea materiilor prime din industria textilă în favoarea fibrelor chimice. Astfel, în 1970 fibrele artificiale și sintetice reprezentau 36% din producția mondială de fibre textile, acest procent fiind în continuă creștere.

Statisticile O.N.U. arată că populația globului se va dubla pînă în anul 2000, în vreme ce producția de fibre chimice și de fibre textile în general se va tripla în același interval. Așa se explică și noile unități de producție ce intră în funcțiune în țara noastră, în cadrul Centralei industriale de fibre chimice.

Industria modernă de fibre chimice are nevoie, pentru continua sa dezvoltare, de o legătură directă cu știința. Trebuie fundamentate teoretic procesele tehnologice variate ce au loc în procesul de obținere și prelucrare a noilor produse.

Prezentul tratat conține trei părți și anume :

Partea I-îi, „Fibre chimice", cuprinde noțiuni generale de dezvoltare, clasificare, perspective și utilizări ale fibrelor chimice, condițiile cerute polimerilor filabili ; structura și proprietățile fibrelor chimice ; cîteva aspecte privind încărcarea electrostatică ; bazele teoretice ale filării (din soluție — metoda umedă și uscată — și din topitură) ; structura supramoleculară a celulozei.

Partea a II-a „Chimia și tehnologia fibrelor chimice artificiale" dezvoltă pe larg fibrele celulozice tip viscoză și mai puțin fibrele acetat și cupro, funcție de importanța acestora și în final fibrele din nitrat de celuloză. Se tratează apoi în continuare fibrele artificiale pe bază de proteine (animale și vegetale) și într-o măsură mai mare fibrele artificiale de natură anorganică (sticlă, carbon și grafit, ceramice și metalice). În încheiere se discută îmbunătățirea produselor papetare prin înlocuirea parțială a pastei de lemn cu fibre chimice.

Partea a III-a cuprinde „Chimia și tehnologia fibrelor sintetice". În această ultimă parte, dată fiind abundența de material documentar în limba română — „Noutăți în direcția fibrelor poliamidice și poliacrilonitrilice", publicație internă a C.F.S. Săvinești, Caietele selective privind fibrele poliesterice ale C.F.S. Iași și prezența a numeroase reviste documentare din alte țări, în rețeaua de biblioteci tehnice din R.S.R. — s-au tratat succint fibrele sintetice de mare tonaj, punîndu-se accent pe fibrele poliuretanice elastice ; unele aspecte ale cordurilor pentru anvelope (pe suport poliami-

dic, poliesteric sau din amestec ; cordurile din sticlă, oțel etc.). În încheiere, dat fiind ponderea pe care o va atinge în viitor (mondial cît și intern) fibrele polipropilenice și cele poliolefinice în folii, s-a insistat asupra acestor capitole.

Scopul tratatului de față este de a prezenta stadiul actual al cercetărilor și tehnicii, în domeniul fibrelor chimice. Trebuie menționat că o astfel de expunere, oricît de detaliată, nu poate fi completă, deoarece se bazează în esență pe lucrări publicate și lucrările proprii de cercetare științifică, fiind îngrădită de spațiul pus la dispoziție. Așa stînd lucrurile și ținînd seama de faptul că lucrarea întrunește într-un singur volum chimia și tehnologia tuturor fibrelor chimice, este normal ca să aibă o serie de lipsuri. Confruntarea cu specialiștii din sectorul de producere a fibrelor, cît și a celor din sectorul de prelucrare a acestor materii prime mereu noi, le va scoate în evidență. În măsura în care aceste lipsuri vor fi semnalate, prin corectarea lor, se va ajunge la o carte de nivel superior care să poată folosi cadrelor din producție, cercetare și învățămînt.

Mulțumind pentru grija depusă în efectuarea controlului științific al lucrării autoarea speră că tratatul înlătură o lacună destul de simțită în literatura tehnică a fibrelor chimice din țara noastră.

Autoarea

Cuprins

Partea întîi

Fibre chimice

Partea a doua

Chimia și tehnologia fibrelor artificiale

Partea a treia

Chimia şi tehnologia fibrelor sintetice

Partea întîi

FIBRE CHIMICE

I. Generalităţi asupra fibrelor chimice

I.1. Dezvoltarea generală a fibrelor chimice

Descoperirea fibrelor chimice şi dezvoltarea industriei acestora este o etapă importantă în istoria chimiei macromoleculare, fiind legată direct de progresul general realizat în chimia modernă.

A fost necesară acumularea unor cunoştinţe fundamentale asupra structurii polimerilor şi a fibrelor naturale, demonstrarea structurii filiforme a macromoleculelor, dezvoltarea cunoştinţelor despre sinteza şi proprietăţile chimice şi fizice ale compuşilor macromoleculari, pentru a fundamenta obţinerea de fibre pe cale chimică. S-a demonstrat posibilitatea de a realiza fibre atît pe baza prelucrării unor polimeri naturali, cît şi pe baza unor polimeri sintetizaţi, plecînd de la substanţe simple [1].

Studiul, în secolul XVIII, a modului în care viermele de mătase produce firul şi încercările de a reproduce acest proces în secolul XIX a condus la dezvoltarea unor idei fără aplicaţii practice.

S-au continuat cercetările asupra constituţiei fibrelor naturale şi s-au scos în evidenţă unele condiţii pe care trebuie să le satisfacă o substanţă pentru a permite transformarea ei în fibre chimice. Astfel, tendinţa pe care o au unele substanţe aflate în soluţie de a da filamente, a dus pe unii cercetători la ideea obţinerii pe această cale a unor fibre destinate industriei textile şi tehnicii.

Despre realizarea unui fir textil, pe cale chimică, se poate vorbi începînd din anul 1878, cînd s-au obţinut eşantioane de fire continue prin filarea unei soluţii de nitrat de celuloză în amestec de alcool-eter şi coagularea în apă (H. Chardonnett). A urmat construirea în 1890 a primei uzine de fibre chimice la Bessançon (Franţa) şi cu aceasta lua naştere industria fibrelor chimice care s-a dezvoltat neîncetat pînă în prezent.

Principiul tehnologic, folosit la obţinerea acestor fire de mătase nitro cuprindea prepararea unei soluţii vîscoase, presarea acestei soluţii prin orificiile foarte fine ale filierei, în scopul formării fibrei, finisarea şi răsucirea ulterioară a firului obţinut.

Proprietățile explozive ale fibrelor de nitro-celuloză au constituit o piedică în dezvoltarea lor industrială și deși s-au făcut eforturi în direcția obținerii de fibre neinflamabile, procedeul a fost părăsit.

Metoda de fabricare a fibrei artificiale celulozice, pe baza prelucrării soluției de xantogenat de celuloză în hidroxid de sodiu — soluția de viscoză — a fost elaborată în anul 1891, iar prima fabrică în acest gen a intrat în funcțiune în 1905. Concomitent cu fibrele de viscoză apar pe piață și fibrele cuproamoniacale.

În timp ce procedeele pentru obținerea fibrelor cupro-amoniacale și îndeosebi ale viscozei se perfecționează, la sfîrșitul primului război mondial apare metoda de fabricare a fibrei acetat pe baza prelucrării soluțiilor de acetilceluloză în acetonă.

Timp de cîteva decenii, celuloza a fost singura materie primă întrebuințată la fabricarea fibrelor chimice. În anul 1935 „Snia Viscoza" reușește să fabrice primele fibre din lînă artificială de origine animală „Lanitalul". Extrăgînd cazeina din lapte, dizolvînd-o într-o soluție de sodă caustică, obține un colodiu vîscos, filabil, din care cazeina poate fi apoi reprecipitată prin acțiunea unui acid.

Fibrele chimice enumerate fac parte dintre fibrele artificiale deoarece se pleacă de la polimeri naturali, bumbacul și celuloza de lemn pe de o parte și proteine pe de altă parte.

Începînd cu cel de al treilea deceniu al secolului nostru, chimiștii și-au îndreptat atenția spre producerea prin sinteză a polimerilor înalți, liniari, apți pentru întrebuințări textile, așa cum au făcut pentru mase plastice și cauciuc, deoarece toate aceste substanțe rezultă prin aceeași tehnică de preparare, și diferențierile în proprietăți textile, plastice sau elastice depind numai de constituția chimică a macromoleculelor și de forma rețelei. Datorită acestei activități de prospectare științifică, s-au obținut progrese remarcabile în teoria compușilor macromoleculari și au fost sintetizați un număr mare de polimeri cu utilizări în cele mai diferite domenii. Se poate considera că prima fibră textilă industrializată a fost fibra poliamidică pe bază de polihexametilen-adipamidă în urma cercetărilor lui Carothers [2].

Studiind în mod sistematic aplicarea la domeniul compușilor macromoleculari a reacției de condensare, Carothers a reușit să sintetizeze cîteva clase de polimeri sintetici dintre care cele mai importante sînt poliamidele și poliesterii. Împreună cu Hill el a pus în evidență posibilitatea de a trage fire din topitura unor poliesteri sintetici și etirarea la rece a acestor fire, descoperind în felul acesta principiul transformării polimerilor sintetici termoplastici din topitură, în fibre, și posibilitatea îmbunătățirii proprietăților acestor fibre prin etirare. Pe baza cercetărilor efectuate, concernul Du Pont din S.U.A. a construit în 1939 la Seaford, prima uzină de fibre sintetice pe bază de polihexametilen-adipamidă, cunoscută sub denumirea comercială de „Nylon".

Paralel cu aceasta, chimistul german Schlack și se pare că independent de acesta, și alți cercetători, au reușit să polimerizeze ε-caprolactama. Ast-

fel între anii 1940—1943 s-au pus bazele industrializării unei noi fibre poliamidice pe bază de ε-policapro-amidă cunoscută sub diferite denumiri comerciale : Perlon, Capron, Lilion, Relon.

Încă în anii 1932—1936 în Germania s-au introdus în fabricație fibre sintetice pe bază de policlorură de vinil clorurată suplimentar și copolimeri ai clorurii de vinil, a căror producție s-a limitat însă la cantități mici.

În anii celui de al doilea război mondial, H. Rein a obținut fibre sintetice poliacrilonitrilice descoperind ca dizolvant adecvat dimetil-formamidă, care a permis filarea din soluție. Dezvoltarea industrială pentru producerea fibrelor poliacrilonitrilice, a fost realizată în S.U.A. de către Du Pont, iar în Germania de către Bayer.

Fibra sintetică poliesterică pe bază de polietilen-tereftalat a apărut în anul 1941 ca urmare a cercetărilor lui Whinfield și Dickson și a fost industrializată sub denumirea comercială de „Terylene" de către concernul englez I.C.I. și „Dacron" de către Du Pont.

În ultimii ani au apărut numeroase noi tipuri de fibre, care însă nu toate au căpătat dezvoltare industrială. Printre cele mai importante trebuie menționate fibrele pe bază de alcool polivinilic, fibrele poliamidice pe bază de acid aminoenantic obținute prin telomerizare, fibrele pe bază de politetraflor-etilenă, polimeri fluoroclorurați, fibrele pe bază de poliuretani, poliformaldehide etc. [3].

Trebuie menționate în mod deosebit fibrele din polipropilenă izotactică, realizate pe baza lucrărilor lui G. Natta, care demonstrează strînsa interdependență existentă între dezvoltarea industriei fibrelor sintetice și cea a chimiei macromoleculare, legat de tendința de a verifica posibilitatea de utilizare în domeniul fibrelor sintetice a oricărui polimer nou sintetizat. Dintre fibrele sintetice apărute de curînd fac parte fibrele poliuretanice obținute din diizocianați și dialcooli, și fibrele poliuretanice Spandex și Elaston.

În ultimele două decenii, industria fibrelor sintetice a cunoscut o dezvoltare extrem de rapidă, atingînd în 1970 o producție de 62 ori mai mare decît cea realizată în 1950. Dezvoltarea vertiginoasă a producției de fibre sintetice se poate explica prin calitățile deosebite ale acestor fibre, prin existența unei puternice baze de materii prime, cît și prin avantajele economice pe care le oferă această industrie.

I.2. Dezvoltarea industriei de fibre chimice în țara noastră

În țara noastră industria de fibre chimice a fost ca inexistentă în condițiile regimului burghezo-moșieresc. În anul 1935 ia ființă o fabrică de mătase tip viscoză la București, actualmente „Viscofil" Popești Leordeni și în anul 1936 una în județul Hunedoara astăzi „Viscoza" Lupeni.

În anii de democrație populară se construiește la Brăila Combinatul de fibre artificiale — C.F.A. —, care produce celofibră, celofan, fire super-super cord și din 1968, carboximetil-celuloză.

În ceea ce privește fibrele sintetice, ele se produc la C.F.S. Săvinești, sub formă de Relon-poliamida 6 din anul 1959 și Melana-p.a.n. din anul 1963 și la C.F.S. — Iași fibrele poliesterice-Terom din anul 1969. În cursul anului 1970 industria chimică a produs cu 53% mai multe fibre sintetice decît în anul 1969.

În anii 1970 și 1974 se extinde producția de fibre și fire poliesterice fabricate la Iași și intră în funcțiune la Săvinești noi instalații pentru fibre polinitrilacrilice-Melana cu capacități importante. În cincinalul trecut, fibrele chimice au cunoscut o creștere de 2,2—2,6 ori, iar pentru 1975 se prevede pentru fibrele chimice o creștere de 1,70—1,97 ori.

Evoluția producției de fibre chimice în țara noastră pînă în 1980 și evoluția consumului pe cap de locuitor sînt redate în tabelele I.1 și I.2.

TABELUL I.1.

Producția de fibre chimice în România, în perioada 1965—1980

Tipul fibrelor chimice	1965	1970	1975*	1980*
Viscoză :				
Fire mătase	3 200	3 200	4 000	9 000
Fire tehnice	2 000	10 000	10 000	10 000
Celofibre	18 000	35 000	52 000	100 000
Poliamide :				
Fire mătase	1 850	3 000	6 000	20 000
Fire tehnice	—	2 000	8 000	14 000
Fibre lînă	1 000	1 000	2 400	6 500
Poliacrilonitrilice :				
Total fibre	5 200	12 000	35 000	66 000
Fibre poliesterice :				
Fibră L+B	—	10 000	40 000	72 000
Fire textile	—	1 000	5 400	40 000
Fire tehnice	—	2 000	3 000	7 100
Polipropilenice :				
Fibre	—	—	1 000	6 000

* Estimat

TABELUL I.2.

Consumul de fibre pe cap de locuitor în România

Anul	Total kg	Fibre naturale		Fibre chimice			
				Fibre artificiale		Fibre sintetice	
		kg	%	kg	%	kg	%
1965	6,8	5,4	79,4	1,2	17,6	0,2	2,0
1966	7,1	5,4	76,0	1,4	19,7	0,3	4,2
1970	9,4	6,5	69,0	2,1	22,3	0,8	8,4
1975	11,0	6,7	60,9	2,0	18,2	2,3	20,9

În producţia noastră textilă, ponderea fibrelor naturale, faţă de cea a fibrelor chimice se prezintă astfel :

— fibrele naturale au deţinut 78,8% în 1960 şi 68,9% în 1970 ;
— fibrele chimice au deţinut 21,2% în 1960 şi 31,1% în 1970.

Costul fibrelor din polimeri sintetici este în scădere. Dacă se ia ca unitate de preţ 100 pentru bumbac, atunci preţurile de cost ale principalelor fibre se prezintă astfel :

bumbac 100
celofibre 70
lînă 500
fibre poliamidice 300
fibre poliacrilonitrilice 500
fibre poliesterice 500

Ţara noastră dispune de o largă bază de materii prime pentru industria de fibre sintetice (metan, petrol, sare).

I.3. Clasificarea fibrelor textile

Primele fibre textile folosite de om au fost fibrele naturale. În tabelul I.3 este prezentată o clasificare a fibrelor textile.

Fibrele naturale sînt fibre din polimeri naturali netransformaţi care pot fi utilizaţi direct, fără a fi supuşi unor tratamente chimice fundamentale ale polimerilor constituenţi.

Fibrele chimice sînt fibre pentru a căror obţinere sînt necesare operaţii chimice de modificare. Fibrele artificiale sînt fabricate din polimeri naturali supuşi prelucrării prin operaţii fizico-chimice de regenerare sau modificare, neesenţiale pentru structura lor fundamentală. Fibrele sintetice sînt fabricate din compuşi macromoleculari obţinuţi prin sinteze chimice care au fost transformaţi în fibre prin filare şi în care nu se mai recunoaşte compoziţia materiei prime iniţiale.

Fibrele artificiale celulozice pleacă de la celuloza din bumbac, lemn sau plante anuale şi sînt : hidrat-celuloze (viscoza, cuproamoniacale şi nitroceluloze), esteri celulozici (fire acetat, acetobutirat sau acetopropionat

TABELUL 1.3.

Clasificarea fibrelor textile

Fibre naturale			Fibre chimice						
			Artificiale					Sintetice	
			Celulozice			Proteice		Hetero-catenare	Carbo-catenare
Vegetale	Animale	Minerale							
Bumbac	Lînă	Azbest	Hidrat-celulozice	Esteri celulozice	Eteri celulozici	Vegetale	Animale	Poliamide	Poliolefine
In	Mătase	Sticlă	Viscoză	Acetat	Monocarboxilceluloză	Arahide	Cazeină	Poliuretani	Poliacrilonitrilice
Cînepă	Păr	Metale							
Rafie		Zgură	Cupro-amoniacale	Acetobutirat	Carboximetilceluloză	Zeină		Poliesteri	Policlorură de vinil
Sisal						Soia			Copolimeri ai clorurii de vinil cu alţi monomeri
Cocos		Carbon	Nitroceluloză	Acetopropionat	Carboxietilceluloză	Ricin			Polialcool vinil.
Alte tipuri		Grafit							Polistiren Alte tipuri

de celuloză) şi eteri celulozici (monocarboxil, carboximetil şi carboxietil celuloză).

Fibrele artificiale proteice se împart în fibre proteice vegetale şi fibre proteice animale.

La fibrele artificiale pe bază de celuloză, alături de viscoză se adaugă fibrele modale care constau tot din hidrat-celuloză, obţinută prin procedeul viscoză modificată şi se caracterizează printr-o mare rezistenţă şi un înalt modul de elasticitate în stare umedă.

Fibrele sintetice nu prezintă proprietăţi cu totul corespunzătoare în ceea ce priveşte hidrofilia şi senzaţia la confort, la utilizare în contact direct cu corpul, urmărindu-se permanent îmbunătăţirea acestor proprietăţi. Se fac cercetări în vederea realizării sintezei unor noi compuşi macromoleculari filabili, a elaborării unor procedee de prelucrare textilă specifice fibrelor sintetice. Pentru utilizări tehnice, eforturile sînt concentrate în vederea obţinerii unor fibre sintetice care să nu-şi modifice proprietăţile fizicomecanice în condiţii de exploatare îndelungată la temperaturi înalte (peste 300—500 °C), sau sub acţiunea radiaţiilor nucleare [4].

Dintre fibrele sintetice din polimeri heterocatenari fac parte poliamidele, poliesterii şi poliuretanii, iar în

categoria fibrelor sintetice carbocatenare intră în primul rînd cele poliacrilonitrilice, poliolefinele (polietilene şi polipropilena izotactică), clorofibrele (Pe.Ce-Clorin, policlorură de vinil clorurată suplimentar), fibrele din alcool polivinilic şi copolimeri ai clorurii de vinil cu alţi monomeri.

I.4. Perspective în industria fibrelor chimice

Perspectivele de dezvoltare a fibrelor chimice pe plan mondial comparativ cu alte produse şi materii prime, sînt prezentate în tabelul I.4.

TBELUL I.4.

Poziţia producţiei de fibre chimice comparativ cu producţia celor mai importante materii prime şi produse finite, pe plan mondial (indice 1950=100)

Produsul	1950	1960	1965	1970	1980
Huilă	100	130	138	140	—
Ţiţei	100	202	287	382	—
Bumbac	100	176	185	222	—
Celuloză	100	187	270	320	—
Fier (minereu)	100	194	243	420	674
Aluminiu	100	300	410	755	2 130
Ciment	100	283	337	484	1 000
Materiale plastice	100	500	970	1 870	7 000
Cauciuc sintetic	100	325	525	790	1 440
Fibre sintetice	100	1 015	2 900	7 000	10 290

Consumul mondial de fibre sintetice a atins în 1970 cifra de 2,3 mil. t. Raportul între diferitele fibre este în evoluţie, avînd loc o diminuare continuă a ponderii fibrelor poliamidice în favoarea celor poliesterice, iar ponderea fibrelor poliacrilonitrilice s-a menţinut, cu mici oscilaţii, aproape constantă. Evoluţia fibrelor sintetice în perioada 1950—1970 se poate urmări în fig. I.1. Pornind de la estimările O.N.U. privind creşterea medie a populaţiei şi a puterii de cumpărare a acestora, în baza studiilor întreprinse (I.N.S.C.I.V.) se prevede că, în anul 1980, consumul mondial de fibre textile se va situa la circa 30 mil. t, ceea ce corespunde unei dezvoltări într-un ritm mediu anual de 3,4%, faţă de 3,1% în deceniul anterior. Fibrele sintetice vor continua să prezinte o creştere susţinută, cu un ritm de creştere incomparabil mai mare ca al celorlalte fibre textile (fig. I.2). Ritmul mediu de creştere de 2,2% anual realizat în perioada 1960—1970, va atinge 9,5% în 1980.

O importanţă deosebită o constituie faptul că majorarea consumului de fibre textile se va realiza în proporţie de peste 90% pe seama fibrelor sintetice. Aceasta înseamnă o dublare a consumului de fibre sintetice pe cap

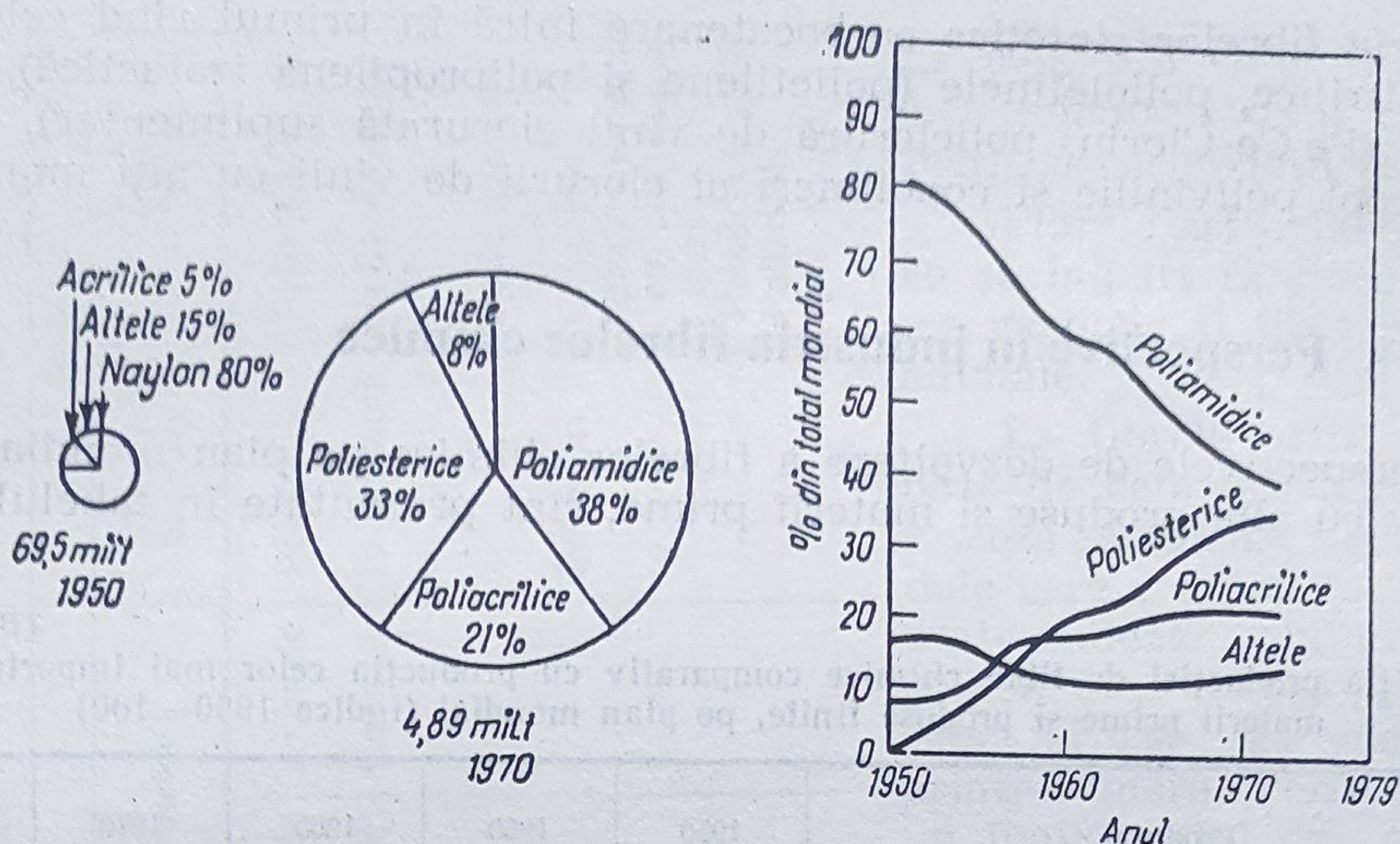


Fig. I.1. Evoluția procentuală a fibrelor sintetice în perioada 1950—1975.

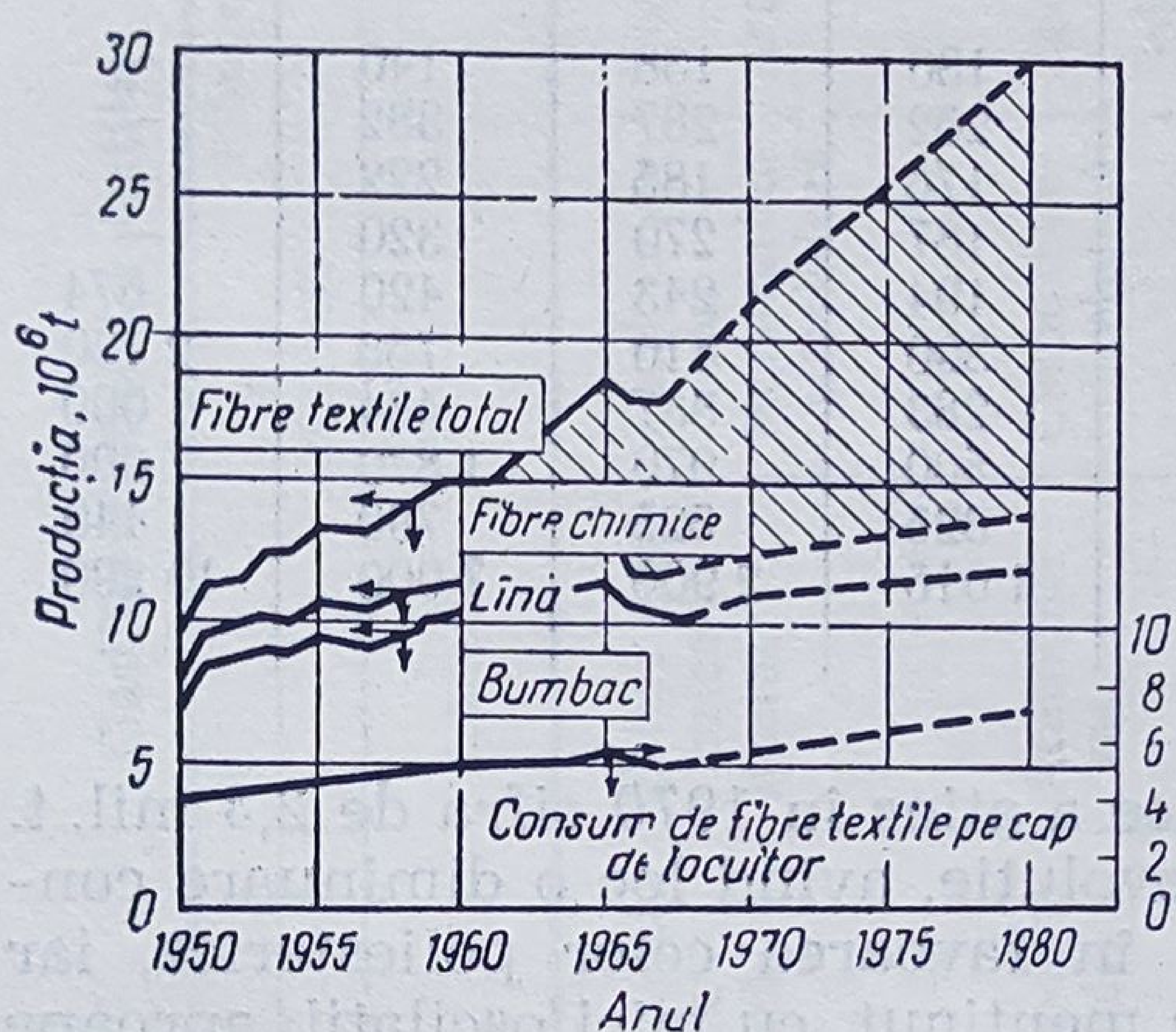


Fig. I.2. Evoluția producției de fibre textile pe plan mondial în perioada 1950—1980.

de locuitor, de la 1,3 kg (1970), la 2,65 kg (1980). În condițiile realizării acestei prevederi, cota parte de fibre sintetice din totalul consumului de fibre textile va crește de la 23% cît a fost în 1960, la 33% în 1973 și la circa 40% în 1980 [5].

Ponderea fibrelor sintetice se va majora treptat ajungînd la sfîrșitul deceniului la 75% (fig. I.3)

În ceea ce privește structura producției de fibre sintetice se precizează că actualele grupe mari vor continua să dețină majoritatea producției. Astfel, fibrele poliesterice își vor consolida poziția, rezervîndu-și 38% din totalul producției ; fibrele p.a.n. vor deține 19% ; iar poliamidele 27%. Perspectivele ponderii principalelor fibre textile vor cunoaște variații importante (fig. I.4).

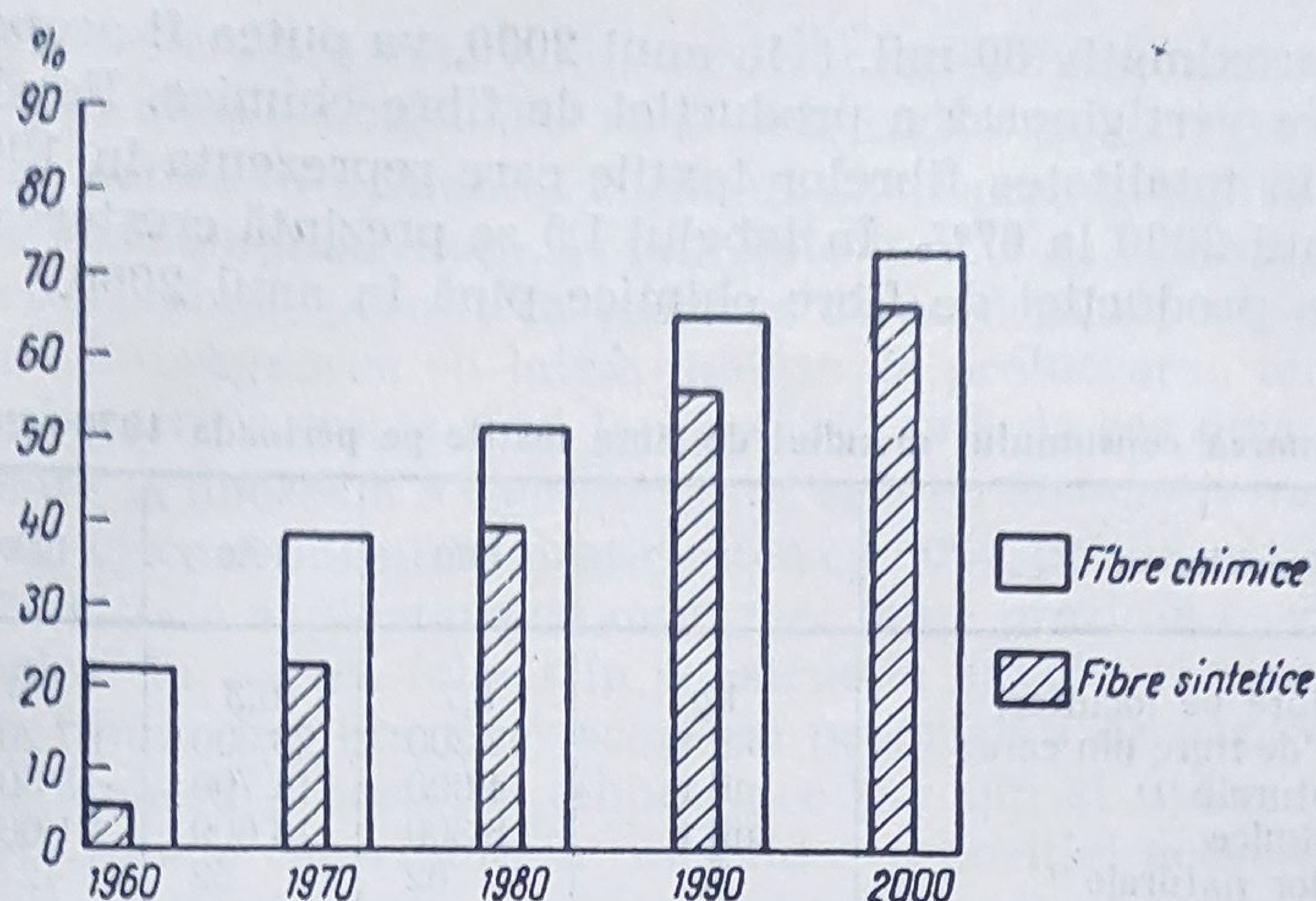


Fig. I.3. Dinamica ponderii fibrelor sintetice în cadrul grupei fibrelor chimice.

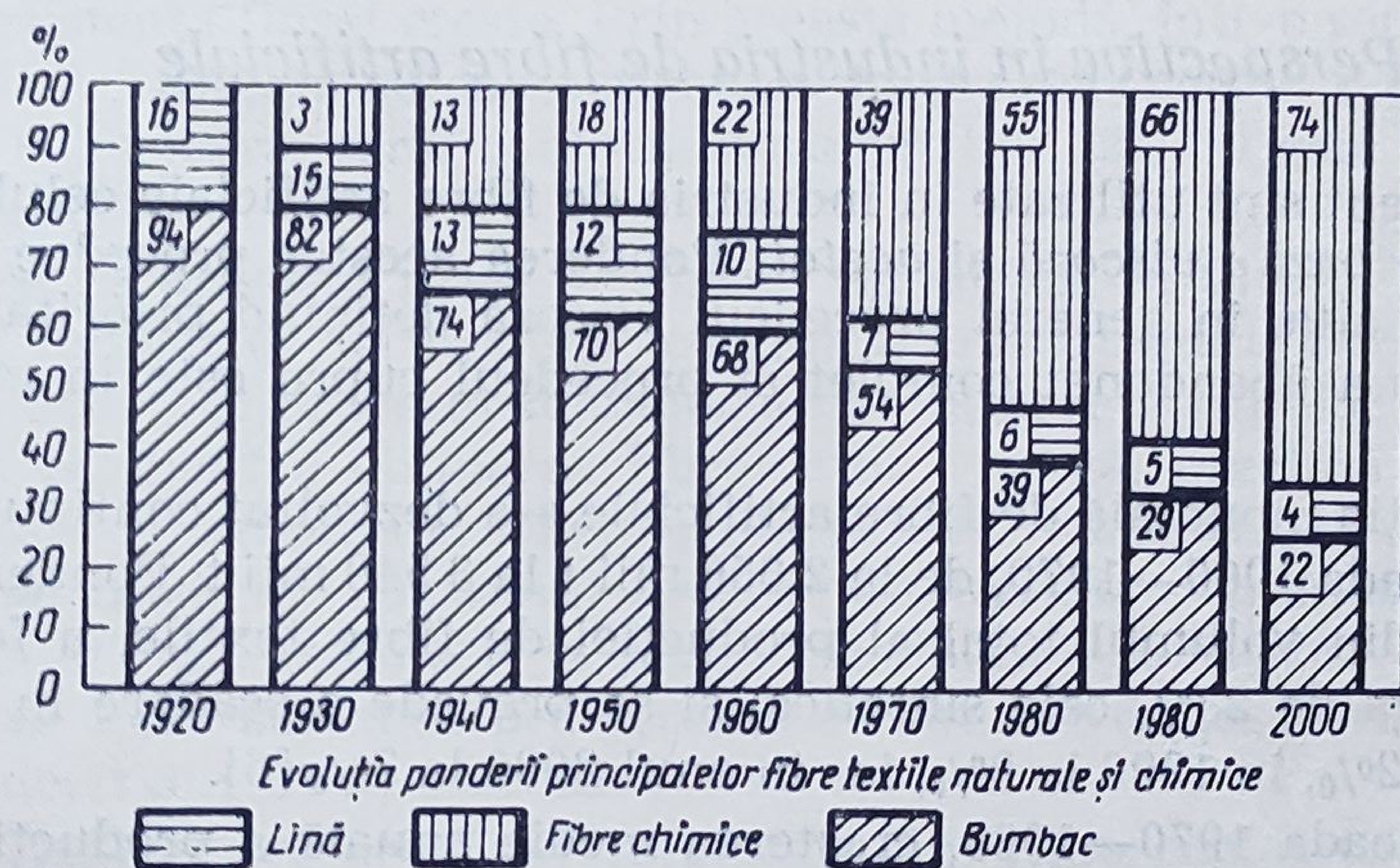


Fig. I.4. Evoluția ponderii principalelor fibre naturale și chimice.

Analizînd dinamica prețurilor fibrelor sintetice pe piața mondială în perioada 1960—1970, se poate prevedea că deși în anul 1960, fibrele poliesterice și p.a.n. au avut un preț mult mai ridicat decît fibrele de bumbac, tendința este ca în anii 1975—1976 prețul fibrelor poliesterice și p.a.n. să fie aproximativ egal cu cel al bumbacului cu fibre de lungime medie. Prognoza pentru anul 1980 este că fibrele sintetice vor fi cu 15—50% mai ieftine decît bumbacul, în funcție de sortimentul acestuia.

Ținînd seama de ritmul de creștere al producției mondiale, se estimează orientativ că creșterea consumului de fibre textile de la 21,5 mil. t

în 1970 la aproximativ 60 mil. t în anul 2000, va putea fi acoperită numai prin creşterea vertiginoasă a producţiei de fibre chimice. Ponderea fibrelor chimice în totalitatea fibrelor textile care reprezenta în 1966 30%, va ajunge în anul 2000 la 67%. În tabelul I.5 se prezintă creşterea populaţiei globului şi a producţiei de fibre chimice pînă în anul 2000.

TABELUL I.5

Estimarea consumului mondial de fibre textile pe perioada 1970–2000

Specificarea		1970	1980	1990	2000
Consumul de fibre pe locuitor,	kg	5,7	6,3	6,9	7,5
Consumul total de fibre din care :	mil t	22 300	28 300	37 200	48 500
Fibre naturale	mil t	14 000	14 700	15 600	17 000
Fibre chimice	mil t	8 300	13 600	21 600	31 500
Ponderea fibrelor naturale	%	62	52	42	35
Ponderea fibrelor chimice	%	38	48	58	65

I.4.1. *Perspective în industria de fibre artificiale*

În prezent sînt utilizate în industria de fibre artificiale celulozice două procedee de bază : *viscoză* şi *acetat*. Ponderea acestor procedee variază de la o ţară la alta, în general procedeul viscoză deţinînd prioritatea. Procedeul nitro s-a abandonat complet şi procedeul cupro este în curs de a fi părăsit.

Producţia mondială de fibre artificiale s-a dezvoltat continuu şi a crescut în perioada 1960—1970, de la 2 656 mii t la 3 540 mii t. Ponderea fibrelor artificiale, din volumul total al producţiei de fibre textile, a fost în 1970 de 16% (faţă de 23% cele sintetice) şi se prevede o scădere în continuare în 1980 la 12%, în 1990 la 9%, iar în anul 2000 la 7% [6].

În perioada 1970—1980, creşterea medie anuală a producţiei de fibre artificiale, pe plan mondial, se estimează de 0,6%.

Producţia firelor de viscoză va continua să crească în valori absolute, într-un ritm mai scăzut decît în trecut. Capacitatea de producţie a acestor fibre se prevede să ajungă pînă în anul 1980 la 6 400 mii t [7].

Creşterea producţiei de fibre de viscoză se datorează în special îmbunătăţirii calităţii fibrei şi extinderii domeniilor de utilizare.

Perspectivele de dezvoltare în domeniul celofibrelor revin fibrelor polinozice şi modale (H.W.M.). Aceste fibre prezintă proprietăţi apropiate de bumbac, dar în acelaşi timp sînt mai rezistente.

O bună perspectivă are şi o fibră de viscoză răsucită, avînd tuşeul şi aspectul lînii, apărută în Anglia sub denumirea de Evlan şi în S.U.A. Kar-

val, Topel. Această fibră este folosită cu succes la fabricarea covoarelor și a țesăturilor, în amestec cu lîna și cu fibrele sintetice.

Noi perspective în domeniul cordului de viscoză prezintă fibrele elastice de mare rezistență „dynecord“ fabricate în S.U.A. Fibrele care se obțin printr-o metodă nouă, permit ca țesătura de cord să fie supusă întinderii imediat după impregnarea cu latex, înainte de prelucrarea termică. Astfel capacitatea de etirare crește pînă la 12—15% față de cea obișnuită 3—4%.

Rezistența la oboseală a dynecordului este cu 30—50% mai mare decît a cordului de viscoză obișnuit, elasticitatea cu 50%, proprietățile adezive cu 30%. Proprietăți de exploatare cu mult mai bune prezintă cordul cu modul ridicat, fabricat în S.U.A. folosit în construcția anvelopelor radiale. Fabricarea noilor tipuri de fibre tip viscoză cu proprietăți de exploatare însemnate, perfecționarea proceselor tehnologice precum și utilizarea mașinilor textile foarte rapide contribuie la consolidarea poziției acestor fibre.

Prezintă perspective și cordul artificial obținut prin adăugarea, în baia de regenerare, de formaldehidă, în calitate de modificator. Capacitatea de etirare la fibrele proaspăt formate, se mărește pînă la 500—600% și ca urmare, rezistența fibrei crește. Prin această metodă, într-o serie de țări, ca R.F.G., S.U.A., Anglia, se confecționează în prezent cordul din viscoză, de rezistență superioară, care, conform parametrilor săi, nu este inferior cordului sintetic.

În ceea ce privește firele și fibrele tip acetat, în ultimii ani, datorită dezvoltării industriei de tricotaje, cererea a crescut mult. Perspectiva este favorabilă deoarece procesul tehnologic de obținere a fibrelor acetat, comparativ cu cel pentru obținerea fibrelor de viscoză, prezintă o mai mare economicitate și simplitate. Cheltuielile pentru manoperă și investiții sînt cu 60% mai mici, iar consumul specific de substanțe chimice, aproximativ de două ori mai mic decît în producția fibrelor de viscoză. Dintr-o singură tonă de fibră acetat se prelucrează o cantitate de țesături cu 10—15% mai mare decît din 1 t de viscoză.

Bune perspective are firul voluminos din fibra acetat cu un conținut de 60—62% grupe acetil care se caracterizează prin indici fizico-mecanici superiori.

De asemeni fibra bicomponentă Trycelon pe bază de triacetil-celuloză și naylon, obținută recent în Anglia, va prezenta bune perspective.

În general, în anul 1970, toate țările producătoare de fibre artificiale au înregistrat o scădere a producției ; această scădere a fost mai importantă în S.U.A. de 6% față de Europa de Vest, unde a fost de 4,5% și în Japonia de 4%. Producția de fibre discontinui a scăzut cu 5% ; micșorarea producției de fibre viscoză normală neputînd fi compensată nici pe departe de creșterea înregistrată de fibrele modale, fibrele acetat menținîndu-și nivelul din 1969.

I.4.2. *Perspective în industria de fibre sintetice*

Participarea fibrelor sintetice la producția mondială de fibre chimice a crescut de la 5% în 1960 la 23% în 1970 și se prevede să ajungă la 40% în 1980.

Producția mondială de fibre sintetice s-a dezvoltat de la 0,7 mil. t în 1960 la 4,89 mil. t în 1970.

Pentru anul 1980 se prevede o producție de aproximativ 12,5 mil. t, deci se va ajunge la nivelul producției de bumbac din 1975. Aceasta înseamnă o creștere de peste 7,5 mil. t în comparație cu 1970, în timp ce în perioada 1960—1970 creșterea a fost numai de 4,8 mil. t. Creșterea medie anuală a producției mondiale de fibre sintetice în perioada 1970—1980 se estimează la 10,1% (fig. I.5).

În 20 de ani, adică între anii 1960—1980, consumul pe cap de locuitor, pe plan mondial, urmează să crească de la 0,23 kg la peste 2 kg.

În anul 1960 fibrele poliamidice reprezentau 57% din producția mondială de fibre sintetice, iar în 1970, numai 38%. Fibrele poliesterice, în schimb, au înregistrat în aceeași perioadă o creștere importantă, și anume de la 18% la 33%, iar fibrele acrilice de la 16 la 21%. Celelalte tipuri au rămas aproape neschimbate, participînd din 1960 pînă în 1970 cu 8—9% (fig. I.1).

În anul 1970 producția de fibre poliamidice a înregistrat o creștere de numai 3%; cea a fibrelor poliesterice de 20%; a fibrelor acrilice de 17%; iar restul fibrelor de 6% [8].

Fibrele poliamidice reprezintă încă sortimentul de fibre sintetice care se produce în cantitatea cea mai mare pe plan mondial, dar participarea lor la ansamblul producției mondiale a scăzut cu 3% într-un singur an (38,7% în 1970 față de 41,4% în 1969). Ritmul de dezvoltare (10%) al producției de fire sintetice (2 475 mii t) a fost considerabil redus față de cel din 1969 (15%) și față de cel din 1968 (30%).

Deși firele poliamidice reprezentau încă, cu cele 1 660 mii t, în 1970, două treimi din producția mondială de fire sintetice, creșterea a fost în greutate, de trei ori mai mică decît în cazul firelor poliesterice, iar în procente de zece ori mai mică (3,5%). Progresînd într-un singur an de la 465 mil. t la 625 mii t, firele poliesterice și-au consolidat poziția. Ritmul de creștere (12,5% în 1970) al producției de fire discontinue sintetice (2 415 mii t) a fost superior celui de fire continue și mai ridicat în Japonia (28%) decît în Europa de Vest (12%) și în Statele Unite (2%).

Producția de fibre discontinue acrilice în creștere cu 17% a depășit cu 1 mil. t pe cea a fibrelor discontinue poliesterice al căror ritm de creștere a fost net mai slab (11%).

Puternica extindere a sectorului firelor poliesterice se datorează cererii mari pentru firele poliesterice texturate. Încă din anul 1970, cu toată dezvoltarea puternică a acestui sector, cererea nu a putut fi acoperită.

Producţia, în Europa de Vest, se înscrie în general în aceeaşi ordine de mărime ca pe plan mondial. În timp ce producţia fibrelor poliamidice a scăzut uşor, aceea a fibrelor poliacrilice şi poliesterice au înregistrat importante creşteri (fig. I.1).

În afara principalelor grupe de fibre sintetice menţionate mai sus, care deţin procentul cel mai ridicat din producţia totală de fibre sintetice, din categoria „alte fibre sintetice" trebuie menţionată producţia fibrelor polipropilenice. Acestea pot concura, datorită unor proprietăţi şi preţului mai scăzut, cu celelalte fibre sintetice sau cu unele materiale clasice la producţia de covoare, cabluri, plase, unele sortimente de ciorapi şi cămăşi [9].

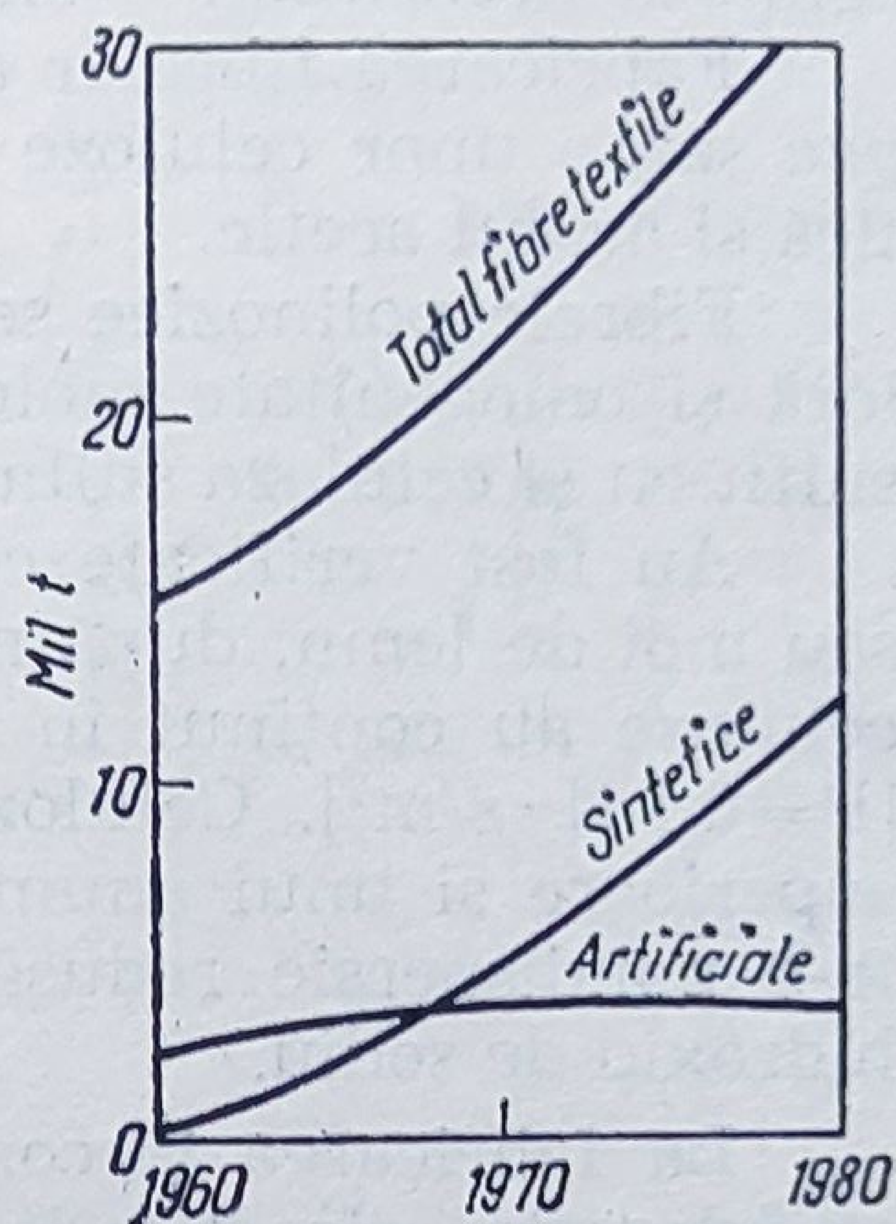


Fig. I.5. Perspectivele dezvoltării fibrelor textile pînă în 1980.

Compararea fibrelor poliamidice cu fibrele polipropilenice scoate în evidenţă unele calităţi superioare ale acestora din urmă şi anume: capacitatea de a pluti şi păstrarea rezistenţei la cabluri, cînd se udă, rezistenţa mare la acţiunea lichidelor nocive la ţesăturile de filtrare, elasticitate mare la covoare. Principala calitate a fibrelor polipropilenice o reprezintă eficienţa mare datorită utilizării unor materii prime ieftine.

În condiţii de producţie egale, cheltuielile de prelucrare a fibrelor polipropilenice trebuie să fie cu 15—20% mai mici decît cheltuielile de prelucrare a fibrelor poliesterice. Un nivel superior pentru indicatorii tehnico-economici ai producţiei de fibre polipropilenice poate fi asigurat în cazul dezvoltării în perspectivă a unor combinate specializate pe producţia de polimeri şi fibre. Factorul determinant al dezvoltării fibrelor polipropilenice îl constituie o bază mai accesibilă de materii prime, în comparaţie cu alte fibre sintetice.

Menţionăm că perspectiva industriei de fibre sintetice este strîns legată de dezvoltarea industriei petrochimice care asigură materiile prime.

I.5. Tendinţe în domeniul materiilor prime pentru fibre chimice

Ca în orice ramură industrială, disponibilul şi costul materiilor prime sînt factorii preponderenţi în producţia fibrelor chimice.

I.5.1. *Materii prime folosite la fabricarea fibrelor artificiale*

Inițial în fabricarea fibrelor artificiale s-a folosit nitroceluloza pentru obținerea mătasei nitro și celuloza super-alfa pentru fibrele cuproamoniacale.

Mătasea viscoză se bazează pe celuloză ca materie primă, necesitînd în fabricație sodă caustică, sulfură de carbon și acid sulfuric. În legătură cu celuloza prezentăm o analiză detailată în partea a doua a capitolului III.

Fabricarea fibrelor acetat este legată de existența lintersului de bumbac sau a unor celuloze super alfa necesitînd în fabricație anhidrida acetică si acidul acetic.

Fibrele polinozice se obțin din celuloză cu conținut ridicat de α-celuloză și omogenitate moleculară superioară. Se poate utiliza atît celuloza sulfit cît și celuloza sulfat cu prehidroliză.

Au fost verificate celuloze de diverse tipuri obținute din esențe tari sau moi de lemn, după metoda de fierbere sulfat, sulfit și bisulfat. Aceste celuloze au conținut în α-celuloză de 87—96% și viscozitate 23—54 cP [$P = 0{,}1\ N \cdot s/m^2$]. Celuloza trebuie să corespundă cerințelor unei purități superioare și unui anumit grad de polimerizare, să se caracterizeze printr-o polidispersie redusă și de asemenea printr-o solubilitate redusă în hidroxid de sodiu.

La fabricarea viscozei destinată filării de fibre cu secțiune rotundă, se folosește orice tip de celuloză din lemn de rășinoase, dar mai ales de foioase, care îndeplinește condițiile generale fixate celulozelor pentru fibre. Nu se impune un conținut înalt de α-celuloză ca în cazul fabricării fibrelor cu sarcină de rupere ridicată în stare umedă și condiționată.

I.5.2. *Materii prime folosite la fabricarea fibrelor sintetice*

În prezent, fabricarea fibrelor sintetice are la bază, în mod aproape exclusiv produse petrochimice. Dacă extinderea producției acestor produse va continua, va exista în viitor un disponibil suficient de materii prime pentru fabricarea fibrelor sintetice.

Aceste materii prime, trec mai departe la fabricarea monomerilor, care constituie de fapt produsele de plecare în producția de fibre sintetice.

Fibrele poliamidice. Pentru poliamide materiile prime necesare sînt cele prezentate în tabelul I.6 și fig. I.6, I.7.

Fibre poliesterice. Deoarece fibrele poliesterice au o deosebită perspectivă de dezvoltare, cererea de materii prime pentru obținerea acestora va fi foarte mare. Din fig. I.8 se poate vedea că două materii prime importante sînt folosite pentru obținerea acestor fibre și anume : etilena și *p*-xilenul. Etilena este oxidată la oxid de etilenă și hidratată la etilenglicol pentru a forma una din materiile de pornire. *p*-Xilenul este oxidat

TABELUL I.6

Necesarul de materii prime în diferite procedee de obţinere a poliamidelor (kg/kg)

Procedeul de bază	Benzen	Toluen	Ciclo-hexan	Fenol	Acid adipic	Hexame-tilen diamină	Capro-lactamă
Naylon 6,6:							
Benzen, fenol	1,13	—	—	1,16	0,53	—	—
Oxidarea ciclo-hexanului	1,43	—	1,54	1,65	0,53	—	—
Toluen, fenol	—	1,53	—	1,65	0,53	—	—
Naylon 6:							
Benzen, fenol	1,18	—	—	—	—	1,10	—
Oxidarea ciclo-hexanului	1,18	—	1,27	—	—	1,10	—
Ciclohexan Fotonitrozare	0,95	—	1,02	—	—	1,10	—
Toluen fenol	—	1,43	—	—	—	1,10	—
Toluen-acid benzoic	—	1,22	—	—	—	1,10	—

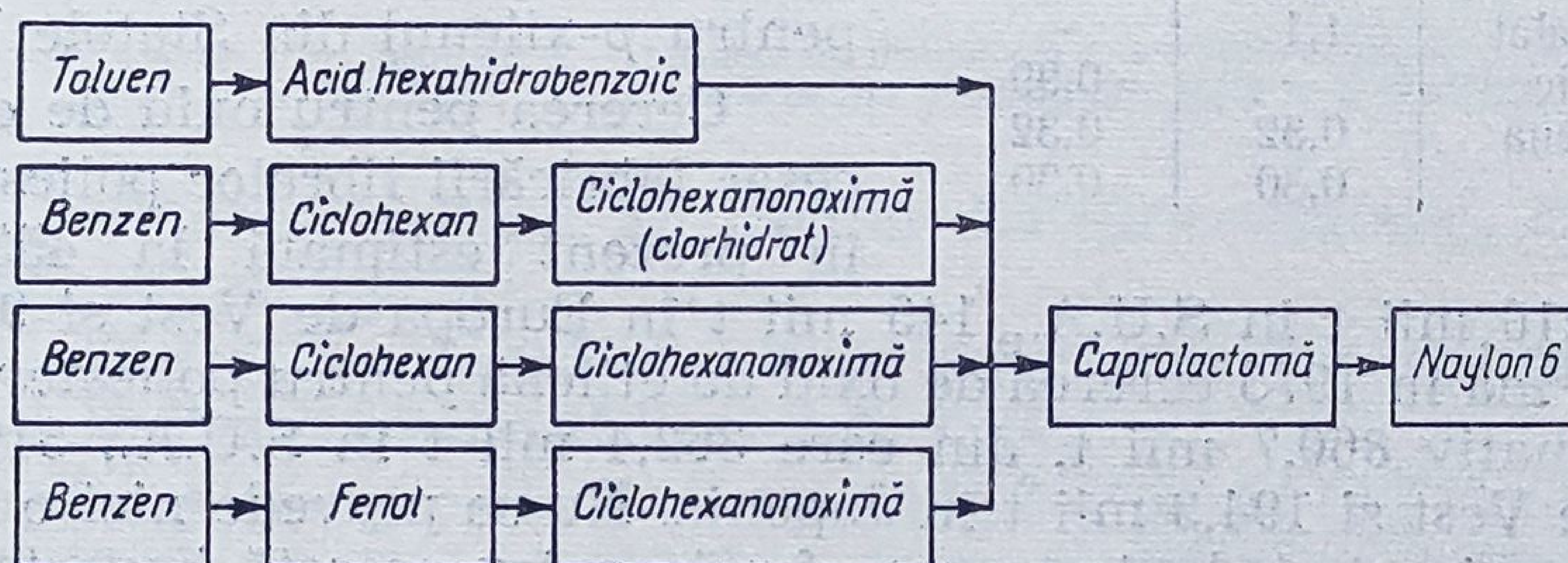


Fig. I.6. Procedee de obţinere a caprolactamei.

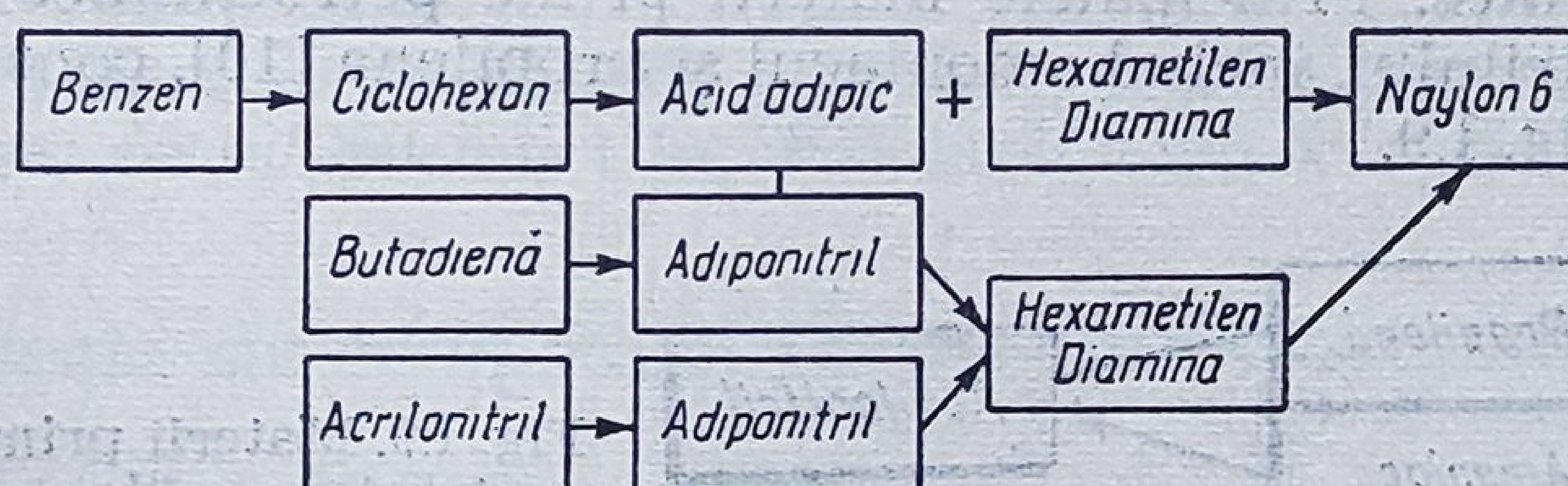


Fig. I.7. Căile de obţinere a poliamidei 6.6 plecînd de la benzen.

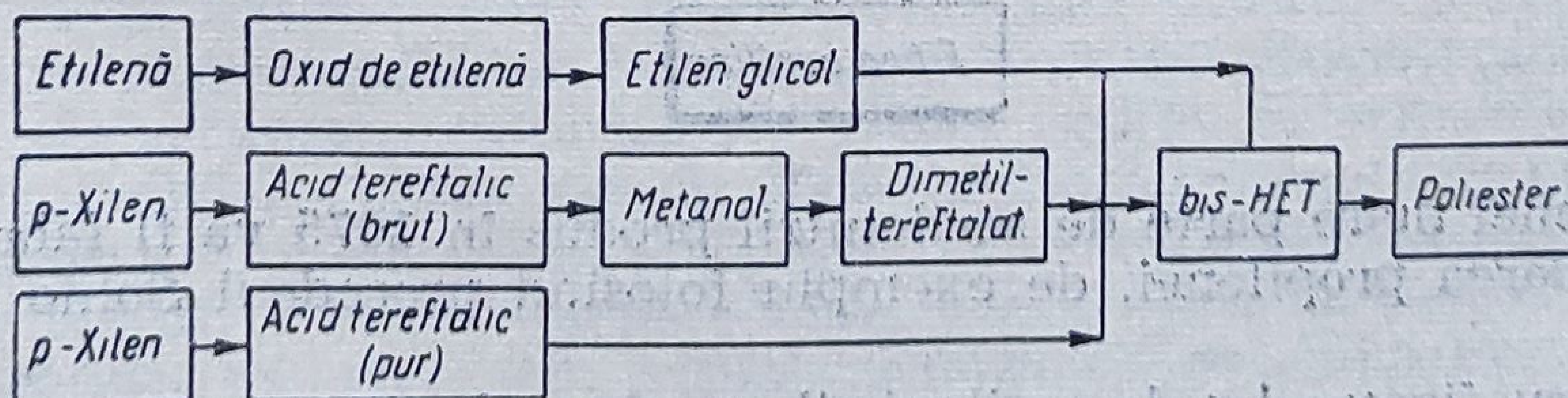


Fig. I.8. Materii prime şi faze intermediare în obţinerea poliesterilor.

la dimentiltereftalat (în cazul acidului tereftalic brut) și acesta reacționează cu etilen-glicol pentru a forma poliesterul.

Acidul tereftalic pur constituie o materie primă în perspectivă deoarece treapta de esterificare poate fi eliminată trecîndu-se direct la *bis* (2-hidroxietil)-tereftalat și mai departe pînă la poliester.

Aproximativ 25% din poliesterii produși în S.U.A. sînt în prezent fabricați pornind de la acidul tereftalic și se prevede ca pînă în anul 1975, mai mult ca 60% din capacitate să se obțină pe această cale. Astfel, extinderea capacității de producție a dimetiltereftalatului se prevede să fie mai mică, deoarece o serie de producători vor putea folosi acid tereftalic pur.

TABELUL I.7.

Materii prime pentru obținerea fibrelor poliesterice (kg/kg)

	Dimetil-tereftalat	Acid tereftalic pur
Paraxilen	0,75	0,73
Dimetiltereftalat	1,1	—
Acid tereftalic	—	0,99
Oxid de etilenă	0,32	0,32
Etilenă	0,30	0,30

Consumul de materii prime pentru obținerea poliesterilor este prezentat în tabelul I.7.

S-a observat un echilibru între cerere și ofertă pentru *p*-xilen în Europa de Vest și Japonia, la mijlocul anului 1971, și o micșorare a pieții de export pentru *p*-xilenul din Statele Unite.

Cererea pentru oxid de etilenă necesar fabricării fibrelor poliesterice este în prezent estimată la 453 mii t și anume : 210 mii t în S.U.A., 145 mii t în Europa de Vest și 98 mii t în Japonia. Pînă în 1975 cererea de oxid de etilenă pentru poliesteri va crește la aproximativ 860,7 mii t, din care 362,4 mii t în S.U.A., 319 mii t în Europa de Vest și 194,3 mii t în Japonia. Nu se prevede nici o dificultate în ceea ce privește balanța cerere-ofertă pentru această importantă materie primă folosită în fabricarea poliesterilor.

Fibre acrilice. Principalele materii prime petrochimice pentru fabricarea acrilonitrilului, includ amoniacul și propilena [10], consumul lor fiind prezentat în fig. I.9.

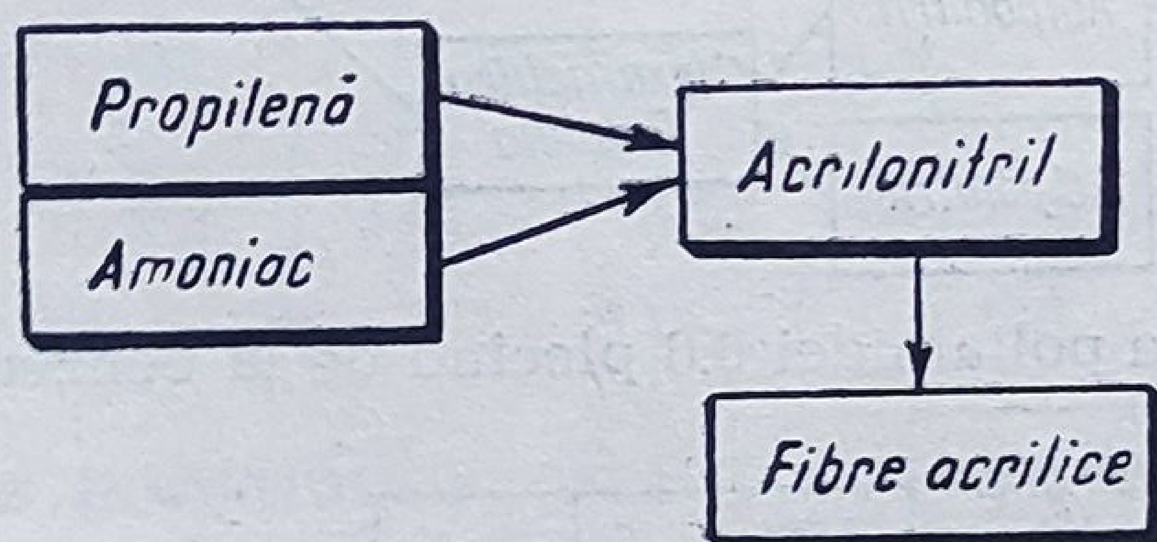


Fig. I.9. Materii prime în fabricarea fibrelor acrilice.

Cea mai mare parte de acrilonitril produs în 1975 va fi fabricat prin amonoxidarea propilenei, de exemplu folosind procedeul Sohio arătat în fig. I.10.

Pentru fiecare kg de acrilonitril produs sînt necesare aproximativ 1,5 kg propilenă și fiecare kg fibre acrilice necesită aproximativ 1,0 kg acri-

lonitril. Pînă în 1975, acrilonitrilul va fi principalul consumator de propilenă.

Asigurarea cu solventul necesar în producţia de fibre acrilice are o importanţă deosebită. Se extinde folosirea oxidului de etilenă pentru sinteza carbonatului de etilenă. Se menţin dimetiltereftalatul, acetamida şi anumiţi solvenţi anorganici.

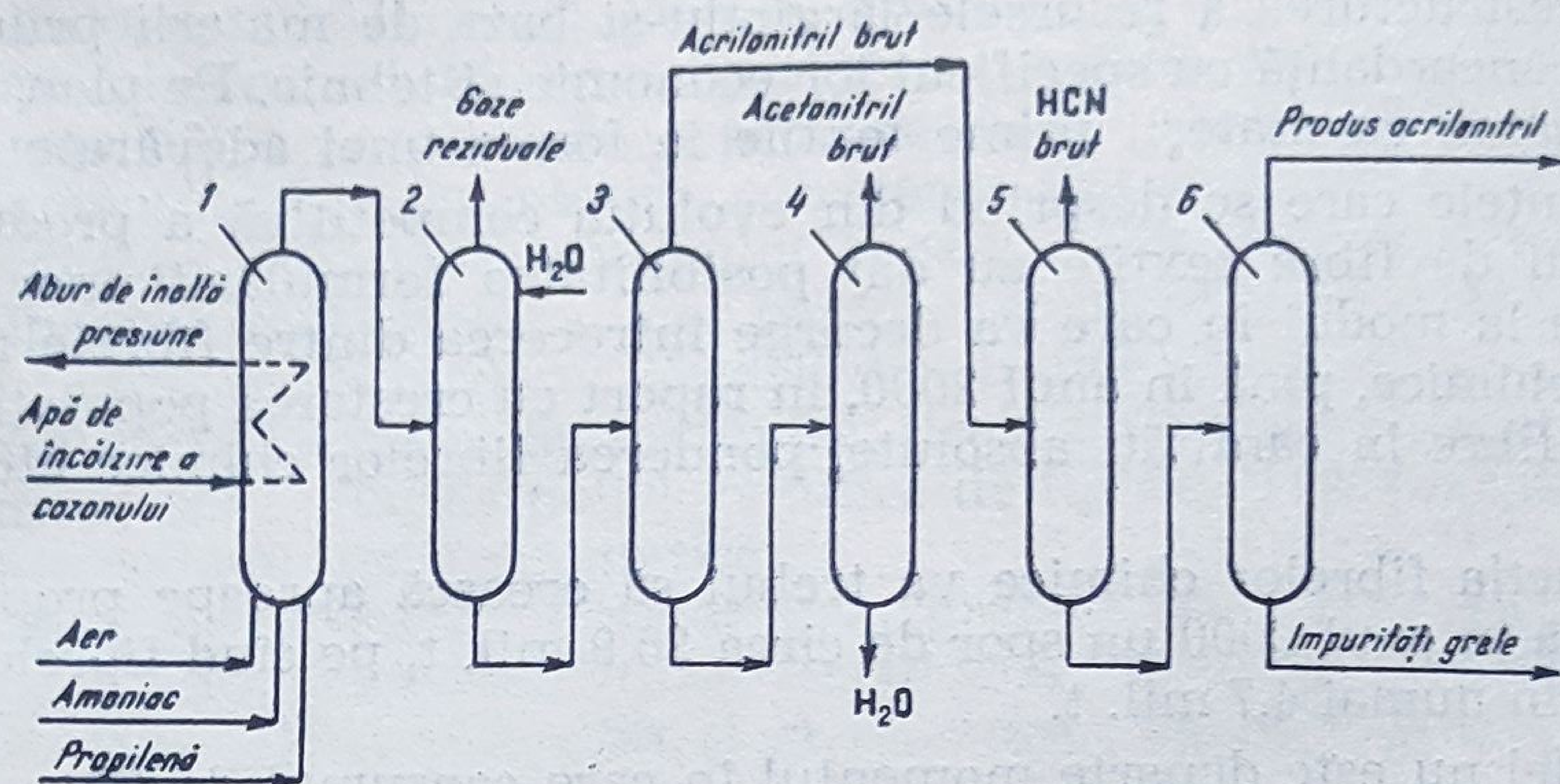


Fig. I.10. Schema procedeului Sohio de obţinere a acrilonitrilului :

1 — reacor; *2* — absorber; *3* — coloane de recuperare a acrilonitrilului; *4* — recuperarea acetonitrilului; *5* — coloană pentru produse uşoare; *6* — acrilonitril.

Fibre poliolefinice. În S.U.A. fibrele polipropilenice s-au dezvoltat paralel cu cele poliesterice din 1960 pînă în 1970.

Producţia de polipropilenă a crescut în S.U.A. de la 5 890 t în 1960 la 29 890 t în 1965 şi 88 790 t în 1970. Aceasta înseamnă un ritm de creştere de 29% pe an. Producţia prevăzută pentru 1975 este de 172 140 t iar pentru 1980 de 215 175 t.

În Europa de Vest se prevede o dublare a producţiei de polipropilenă, aceasta trecînd de la 300 mii t în 1970 la 765 mii t în 1975 [10].

I.6. Aspecte ale competiţiei dintre fibrele naturale şi cele chimice

Decalajul crescînd între producţia de fibre naturale şi fibre chimice (fig. I.4) pe plan mondial nu trebuie atribuit numai dificultăţilor de extindere şi intensificare a culturilor de plante textile. Principalele cauze ale rapidei dezvoltări a producţiei de fibre chimice sînt legate de posibilitatea de a fi produse în marea majoritate a ţărilor — indiferent de calitatea solului şi de climat — precum şi de utilizarea unei cantităţi mult mai mici de muncă pentru obţinerea lor, productivitatea muncii fiind net superioară celei necesare obţinerii fibrelor naturale.

Dinamica ponderii fibrelor chimice în consumul total de fibre textile fiind ritmică și progresivă, iar a fibrelor naturale regresivă, înseamnă că fenomenul competitiv nu este incidental, conjunctural sau vremelnic, ci reprezintă o direcție de dezvoltare. Fiecare țară, în funcție de posibilitățile reale își restructurează resursele lărgindu-și baza de materii prime după nevoi, în concordanță cu specificul lor economic și tehnic. Pe plan mondial aprovizionarea cu materii prime textile ia forma unei adevărate mutații.

Tendințele care se desprind din evoluția competitivă a producției și consumului de fibre textile au dat posibilitatea formulării unor ipoteze referitoare la modul în care va decurge întrecerea dintre fibrele naturale și fibrele chimice, pînă în anul 2000, în raport cu creșterea populației, consumul de fibre în cantități absolute, ponderea fibrelor chimice etc. (tabelul I.5).

Producția fibrelor chimice va trebui să crească aproape proporțional și să atingă în anul 2000 un spor de circa 25,9 mil. t, pe cînd fibrelor naturale le revin numai 4,7 mil. t.

Dealtfel nu este departe momentul în care consumul de fibre chimice va egala pe cel de fibre naturale (anul 1980 — tabelul I.5).

Printre principalele efecte economice ale competiției dintre fibrele naturale și fibrele chimice se numără :

— stimularea cercetării științifice prin căutările efectuate în vederea perfecționării și ieftinirii fibrelor chimice, precum și prin elaborarea unor materiale documentare și de orientare a modului de prelucrare și de lărgire a sferei de aplicare a acestor fibre ;

— perfecționarea utilajelor existente pentru fibrele naturale, precum și crearea unor mașini și metode noi de prelucrare a fibrelor chimice ;

— lărgirea și îmbunătățirea sortimentelor de produse textile și crearea unor sortimente noi ;

— stimularea altor ramuri industriale : chimie, petrochimie, construcții de mașini și utilaje, coloranți, articole de menaj etc.

În domeniul fibrelor chimice fabricate din polimeri naturali au fost rezolvate următoarele probleme :

— extinderea procedeelor de fabricație în proces continuu, folosindu-se instalații și recipienți cu gabarit redus și capacități mari de producție ;

— simplificarea mașinilor de filat ;

— scurtarea timpului de uscare cu ajutorul curentului de înaltă frecvență (4 h în loc de 60 h) ;

— folosirea mașinilor de depănat cu viteză mare ;

— realizarea unei celofibre cu structură mai apropiată de structura lînii ;

— mărirea gamei de culori a fibrelor acetat ;

— fabricarea fibrelor polinozice ;

— fabricarea fibrelor rezistente la acizi ;

— fabricarea fibrelor grefate ;

— fabricarea fibrelor ignifuge (acetat), rezistente la spălare și cură-

ţare chimică, posedînd caracteristici mult diferite de cele ale acetatului clasic ;

— fabricarea firelor acetat cu proprietăţi sterilizante, conţinînd săruri organice de staniu ;

— xantogenarea alcalicelulozei în emulsie ;

— optimizarea condiţiilor la prelucrare a diferitelor celuloze pentru mărirea capacităţii acestora de a produce soluţii vîscoase uşor filtrabile ;

În domeniul fibrelor sintetice, cercetările sînt orientate în următoarele direcţii : grefări, înlocuirea nucleului benzenic din fibrele poliesterice cu nuclee piperazinice, obţinerea unor polimeri stereoregulaţi şi mai ales găsirea unor soluţii noi în vederea lărgirii domeniilor de aplicare.

Prin diferite procedee de texturare, firele voluminoase (supraelastice), firele elastomere şi fibrele policlorvinilice de tip nou sînt realizări care au impus pătrunderea fibrelor sintetice.

Modificarea structurii fibrelor prin grefare, profilare, texturare etc. deschide porţi largi realizării unor sortimente oricît de pretenţioase din punct de vedere igienico-sanitar şi al fiziologiei îmbrăcămintei.

I.7. Cheltuieli pentru cercetare şi dezvoltare în domeniul fibrelor chimice

Dezvoltările recente în industria mondială de fire şi fibre chimice în ultimele decenii s-au bazat în mare măsură pe cercetări sistematice.

Cheltuielile consacrate cercetării şi dezvoltării noilor produse sînt importante ; pentru un mare număr de ţări cum ar fi S.U.A., R. F. Germania, Franţa etc. se estimează că cheltuielile de cercetare s-au ridicat la aproximativ 4% din cifra de afaceri. Totuşi efortul de cercetare a fost mai limitat în alte ţări (Austria, Japonia).

Fiecare grup face eforturi în scopul diversificării producţiei sale pentru a atenua rolul concurenţei. Pentru fiecare produs, întreprinderile încearcă să determine proprietăţile specifice susceptibile de a antrena o mai mare stabilitate a preţurilor. Se înţelege atunci importanţa sumelor consacrate cercetării. Este, în acest caz permis de a spune că cheltuielile de cercetare în domeniul nailonului 66 au fost evaluate la 27 mil. dolari. După alte informaţii, Du Pont de Nemours a investit 45 mil. dolari pentru punerea la punct a nailonului şi 200 mil. dolari pentru prima realizare industrială. I.C.I. a cheltuit pentru cercetare şi pentru punere în producţie pe scară industrială a fibrelor poliesterice 134 mil. dolari. Punerea la punct a fibrelor elastomere Lycra a necesitat o cheltuială evaluată la 10 mil. dolari. Costul cercetării poliamidei 11 (Rilsan) s-a ridicat la 30 mil. dolari.

Statele Unite au consacrat în 1966 4,75% din cifra de afaceri totală a industriei cheltuielilor de cercetare. În perioada 1960—1967 cheltuielile de cercetare în domeniul fibrelor chimice au crescut de trei ori. Creşterea constituie aproximativ 5% din fondul de circulaţie şi aproximativ 30% din volumul total al investiţiilor în producţia fibrelor chimice.

În Japonia pentru cercetare s-a cheltuit mult mai puţin în 1966 şi anume 2,9% din cifra de afaceri [7]. În medie, în perioada 1960—1965 cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare în Japonia s-au ridicat la 32,3 mil. dolari (22 mil. în 1960, 53 mil. în 1964, 30 mil. în 1965).

O problemă care nu a primit încă pînă în prezent o soluţie complet satisfăcătoare în Japonia este aceea a obţinerii în condiţii economice a unei fibre sintetice care să prezinte caracteristicile superioare ale mătăsii naturale din punct de vedere al aspectului şi al confortului la purtare (luciu, tuşeu plăcut), dar totodată proprietăţi de întreţinere uşoară şi o mai bună durabilitate.

În vederea punerii la punct a acestei probleme, se cheltuiesc sume importante, rezolvarea interesînd deosebit de mult industria textilă japoneză, datorită faptului că aceasta consumă în prezent 70% din producţia mondială de mătase naturală.

Lucrările de cercetare se orientează în prezent în trei direcţii :

— modificarea polimerilor convenţionali ;

— grefarea polimerilor ;

— noi tipuri de polimeri.

Industria de fibre chimice din R. F. Germania, la rîndul său, a consacrat cercetării şi dezvoltării 4—5% din cifra de afaceri.

Pe de altă parte, este interesant de subliniat că cheltuielile pe cercetător sînt mult mai mari în Statele Unite faţă de alte ţări (pentru care se dispune de date : R.F.G. şi Japonia).

În 1966—1967, industria americană de fibre chimice avea 2 300 ingineri şi tehnicieni care se ocupau cu cercetarea şi dezvoltarea. Pentru anul 1966, cheltuielile pe cercetător s-au evaluat la 58 478 dolari, în Japonia în acelaşi an au fost de 17 647 dolari (19 218 dolari în 1965), iar în R.F.G. de aproximativ 17 000 dolari.

Pentru a scoate în evidenţă diferenţe care pot să existe între ţări şi deci între întreprinderi, se specifică de exemplu că industria suedeză nu a consacrat decît 600 000 dolari cercetării în anul 1966. În Statele Unite, la fiecare 1 000 oameni care lucrează în industria fibrelor chimice, reveneau în 1964, 42 cercetători, iar în Japonia în 1967 reveneau 21 cercetători.

I.8. Noi domenii de utilizare a fibrelor chimice

Timp îndelungat fibrele chimice erau folosite în special pentru confecţionarea de îmbrăcăminte, lenjerie şi articole de tapiţerie.

Pe măsura dezvoltării industriei, consumul de fibre pentru articole tehnice s-au dezvoltat în paralel şi această tendinţă s-a accentuat, odată cu progresul realizat în domeniul fibrelor sintetice, cu proprietăţi fizico-mecanice frecvent superioare fibrelor naturale.

În prezent se asistă la introducerea folosirii fibrelor în anumite domenii speciale ale tehnicii şi pregătirii lor pentru anumite ramuri ale tehnicii viitorului. Este vorba de domenii în care se impun fibrelor condiţii foarte severe nu numai din punct de vedere al rezistenţelor mecanice cît mai ales la acţiunea căldurii şi a diferitelor radiaţii.

Aceste probleme se rezolvă prin tehnologii noi de prelucrare şi prin fabricarea de noi tipuri de fibre. Ţinînd seama de termostabilitatea relativ redusă a fibrelor, de costul ridicat şi dificultăţile de fabricare a unor fibre organice care rezistă la temperaturi ridicate, rolul principal revine fibrelor anorganice, metalice, de carbon, carbură de bor etc.

Un element de care nu se ţine seama în suficientă măsură constă în faptul că sarcina de rupere a fibrelor sau filamentelor individuale este mult mai mare decît a firelor. Fibra sau filamentul are o constituţie mai compactă decît firul şi aceasta explică rolul de întărire al fibrelor, prin încorporarea într-o matrice a diferiţilor polimeri, conducînd la materialele armate cu foarte numeroase aplicaţii.

Înlocuirile pieselor metalice prin piese în a căror compoziţie intră fibre textile poate să apară în cazul unei examinări superficiale, ca o aberaţie economică din cauza diferenţei de costuri. Chiar dacă în viitor această diferenţă se va micşora, totuşi preţul fibrelor de fabricaţie complexă, cum este cazul fibrelor carbon, se va menţine cu mult superior faţă de al metalelor uzuale.

Totuşi, folosirea fibrelor cu caracteristici termice şi mecanice bune se va dezvolta rapid în domeniul construcţiei de rachete, avioane, elicoptere şi vase rapide.

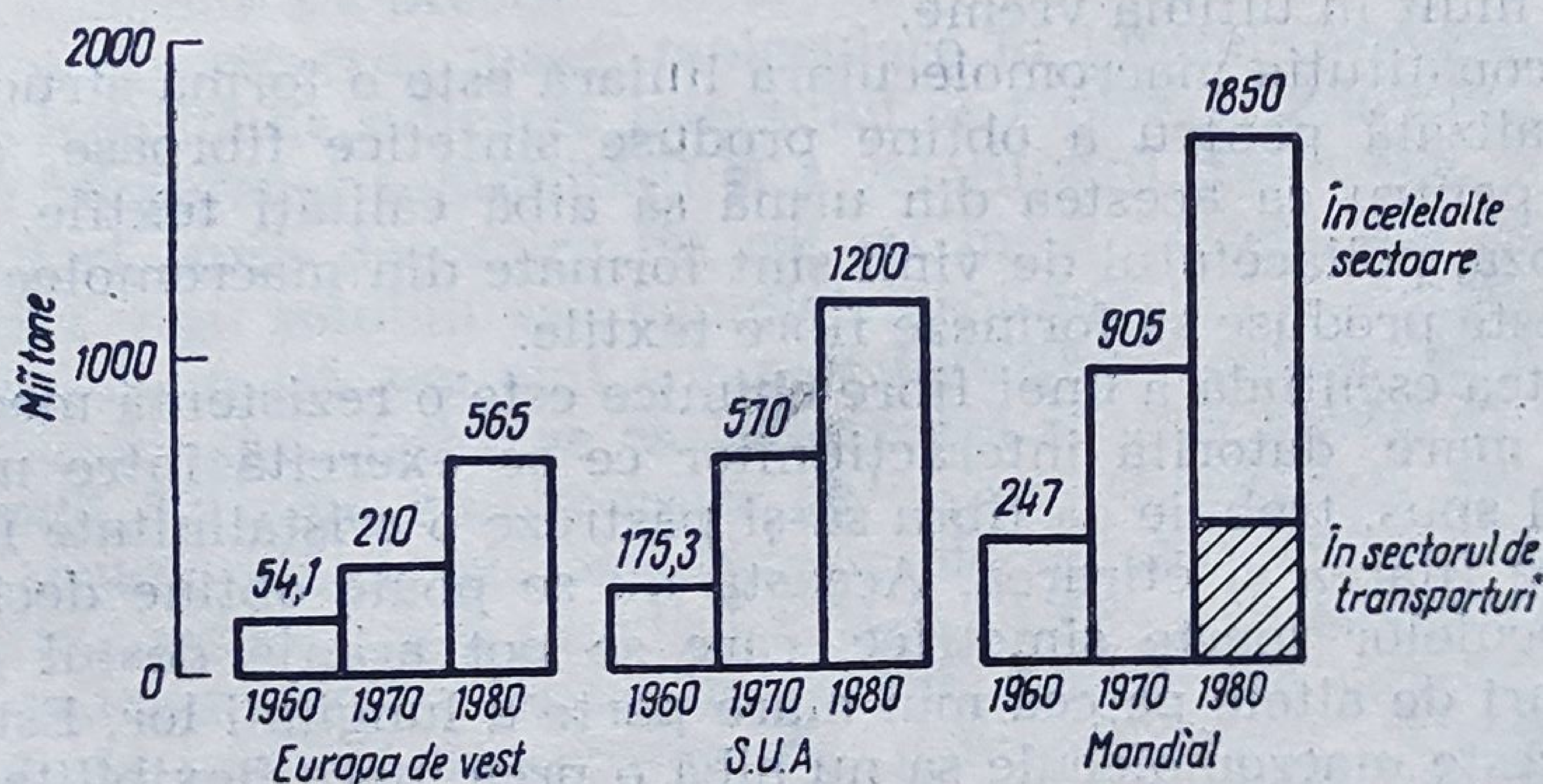


Fig. I.11. Perspectivele consumului de fibre chimice şi a celor de sticlă pentru scopuri tehnice.

O utilizare cu bune perspective a fibrelor chimice este în industria mijloacelor de transport şi circulaţie ca prelate, benzi, transportoare pentru colete, în exploatarea minieră, materii prime, recipienţi flexibili etc. (fig. I.11) [11].

II. Condiţiile principale pe care trebuie să le îndeplinească polimerii pentru a fi filabili

Studiile asupra constituţiei fibrelor naturale şi chimice au scos în evidenţă un anumit număr de condiţii pe care trebuie să le satisfacă o substanţă pentru a putea conduce la un fir de calitate. Ele au servit ca ghid la dezvoltarea producţiei de fibre chimice.

Aptitudinea unei substanţe de a lua structură fibroasă este legată de natura sa macromoleculară şi, mai precis, de constituţia liniară a macromoleculelor. Această constatare este valabilă atît pentru substanţele minerale cît şi pentru cele organice sau biologice. Azbestul, bine cunoscut pentru structura sa fibroasă, este un silicat al cărui anioni gigantici se repetă în lungul lanţului în direcţia axei fibrei. Anhidrida sulfurică, sub formă fibroasă, este de asemenea formată din atomi de sulf şi oxigen. Se cunoaşte faptul că fibrele celulozice, mătasea şi fibrele proteice sînt constituite la fel din macromolecule filiforme. Eventual, structura macromoleculară tridimensională poate să se adapteze la formarea de fibre ; acesta este cazul cheratinei din lînă şi păr. Dacă este vorba de macromolecule la care repartiţia legăturilor covalente este aceeaşi în cele două direcţii în spaţiu, aşa cum este la grafit sau la mică, substanţa are o structură lamelară. Macromoleculele organice tridimensionale nu au condus la formarea de fibre. Totuşi, sticla, care după toate aparenţele are o structură tridimensională, poate fi filată în stare topită şi dă o materie textilă, ale cărei întrebuinţări au crescut mult în ultima vreme.

Dacă constituţia macromoleculară liniară este o formă structurală care trebuie realizată pentru a obţine produse sintetice fibroase, ea nu este suficientă pentru ca acestea din urmă să aibă calităţi textile. Cauciucul, metilceluloza, poliacetatul de vinil sînt formate din macromolecule liniare, fără ca aceste produse să formeze fibre textile.

Calitatea esenţială a unei fibre chimice este o rezistenţă mecanică longitudinală mare, datorită interacţiunilor ce se exercită între macromolecule. Altfel spus, trebuie ca fibra să-şi păstreze o cristalinitate înaltă, care să-i asigure filarea şi etirarea. Aceasta nu se poate obţine decît în cazul macromoleculelor foarte simetrice, care se pot aranja destul de regulat unele alături de altele pe cea mai mare parte a lungimii lor. Este încă necesar ca aceste macromolecule să nu aibă o prea mare flexibilitate internă, care prin jocul rotaţiilor în jurul legăturilor covalente ale lanţului să permită replierea dezordonată sub efectul agitaţiei termice şi să readucă firul în stare amorfă, fie la temperatura normală, fie la o temperatură puţin ridicată. Intensitatea interacţiunilor moleculare este dealtfel un factor al stabilităţii ordonării cristaline.

Totuşi, rezistenţa longitudinală a fibrei nu este singurul factor esenţial. Firul trebuie să păstreze o bună supleţe pentru a rezista la eforturi

de îndoiri repetate, fără a se rupe. El trebuie să aibă o anumită elasticitate şi să nu sufere deformări permanente sub acţiuni mecanice normale. Alţi factori ai stabilităţii de ordonare cristalină sînt : rezistenţa la lumină, la apă, la agenţii atmosferici sau chimici, stabilitatea termică sub temperatură de înmuiere (150 °C), capacitatea tinctorială şi uşurinţă la filare.

Deci trebuie să fie îndeplinite un ansamblu de calităţi mecanice, fizice sau chimice, la care se adaugă şi condiţiile de accesibilitate a materiilor prime şi a preţului de cost, care limitează alegerea substanţelor apte de a furniza fibre textile de un real folos.

În principiu, condiţiile ce se cer polimerilor filabili sînt :

— masă moleculară relativ mare — egală în majoritatea cazurilor cu 10 mii pînă la cîteva milioane — şi corespunzător, un grad de polimerizare ridicat ;

— forma întinsă, liniară, asimetrică a macromoleculelor ;

— prezenţa grupelor polare în macromoleculă ;

— capacitatea de a se dizolva şi de a da soluţii concentrate sau de a se topi fără descompunere ;

— capacitatea de orientare şi cristalizare ;

— accesibilitatea materiilor prime.

II.1. Masa moleculară

După masa lor moleculară şi după proprietăţile fizice, polimerii se deosebesc foarte mult de reprezentanţii inferiori ai aceleiaşi serii omoloage, deşi între compuşii cu masă moleculară mică şi compuşii macromoleculari nu există o delimitare precisă.

Se ştie că creşterea masei moleculare în limitele aceleiaşi serii omoloage este însoţită de ridicarea punctului de topire, a punctului de fierbere, cum şi de micşorarea solubilităţii şi a volatilităţii. De aceea, compuşii macromoleculari, spre deosebire de cei cu masă moleculară mică, nu sînt volatili, sînt greu solubili sau complet insolubili, au o temperatură de topire destul de înaltă sau sînt complet infuzibili. Substanţele macromoleculare naturale şi sintetice se caracterizează şi prin faptul că molecula lor este formată dintr-un număr mare de unităţi structurale identice. Astfel, unitatea structurală a celulozei este anhidroglucoza ($C_6H_{10}O_5$), a policlorurii de vinil este clorura de vinil ($CH_2{=}CHCl$) etc. Aceste unităţi structurale numite „meri“ se repetă de sute de mii de ori într-un lanţ macromolecular, de unde şi denumirea de polimeri înalţi. Numărul merilor conţinuţi într-o macromoleculă se numeşte *grad de polimerizare* sau de *policondensare*.

Atît în procesul formării macromoleculelor naturale, cît şi în producerea celor sintetice, nu rezultă lanţuri macromoleculare de aceeaşi lungime. În realitate, substanţele macromoleculare sînt amestecuri de compuşi izostructurali, dar cu grad de polimerizare diferit. Este clar că şi masele moleculare ale macromoleculelor care intră în structura unei substanţe

macromoleculare vor fi diferite. Gradul mediu de polimerizare este un indice ce caracterizează într-o anumită măsură un polimer înalt. Este însă necesar să se cunoască și numărul de lanțuri cu grad de polimerizare mai mic sau mai mare decît media. Repartizarea macromoleculelor dintr-un polimer între diferitele grade de polimerizare se numește *dispersia masei moleculare* și se reprezintă într-o curbă de repartiție.

Limitele gradelor de polimerizare ale polimerilor filabili depind de constituția chimică a polimerului și de caracterul grupelor polare din catene. De exemplu, pentru polimerii heterocatenari care conțin grupe funcționale în catena macromoleculară (poliamide, poliesteri, poliuretani, celuloză) sînt suficiente catene mai scurte cu GMP=100—300, iar pentru polimerii carbocatenari sînt în general necesare catene macromoleculare mai lungi, cu GMP=1 000—2 500, pentru a se atinge rezistența de un același ordin de mărime. Grupele funcționale polare sporesc coeziunea intermoleculară.

Recent s-a formulat ipoteza în care determinantă este lungimea catenei macromoleculare și nu masa moleculară, respectiv gradul de polimerizare. Sub o anumită valoare a masei moleculare (M_1) polimerii nu sînt filabili, iar peste o anumită limită (M_2) devin greu filabili din cauza viscozității prea mari a topiturii sau a soluțiilor. Masa moleculară influențează și gradul maxim de etirare posibil a fi aplicat fibrelor. Odată cu creșterea masei moleculare, crește și rezistența mecanică a fibrelor, adică tenacitatea, elasticitatea, rezistența la frecare, rezistența la îndoiri repetate. În consecință la alegerea greutății moleculare optime trebuie examinați toți factorii ce sînt influențați de aceasta. Masele moleculare ale polimerilor sintetici utilizați la filare sînt în general mai mici decît cele necesare pentru utilizarea acelorași polimeri ca mase plastice. Dispersia moleculară cît mai omogenă este o altă condiție pe care trebuie s-o îndeplinească polimerii filabili. Prezența oligomerilor poate de asemenea influența proprietățile fibrelor.

II.2. Forma macromoleculelor

Materialele fibrilare se obțin, în general, numai din macromoleculele filiforme. Proprietățile fibrelor depind și de forma acestor macromolecule. Macromoleculele polimerilor pot fi împărțite (în funcție de forma lor) în următoarele grupe : a) filiforme, neramificate, întinse ; b) filiforme, încrețite ; c) ramificate ; d) sferice ; fig. II.1).

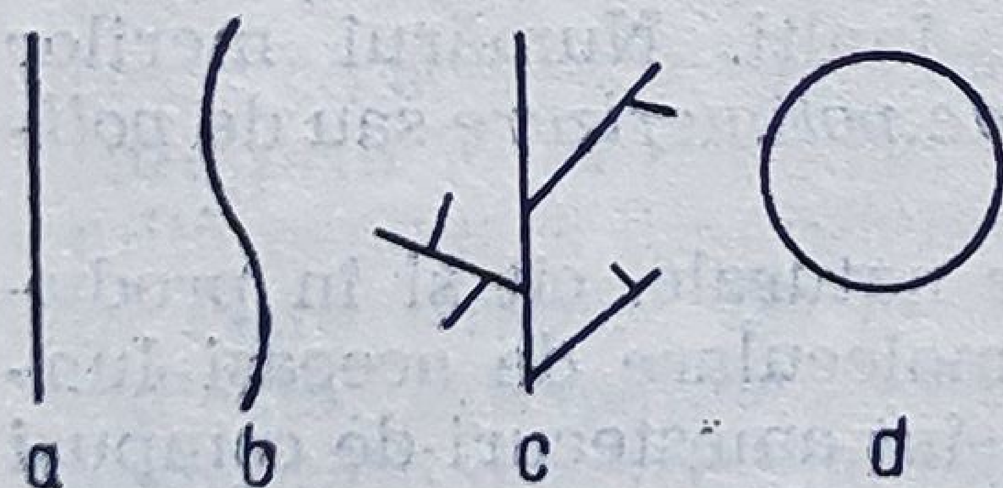


Fig. II.1. Diferite forme ale macromoleculelor.

Explicația necesității formei liniare a macromoleculelor pentru fibre constă în faptul că numai macromoleculele filiforme oferă posibilitatea unei împachetări compacte, unei așezări cît mai ordonate, unei cristalinități avansate și a orientării prin etirare în lun-

gul fibrei cu stabilirea de legături intermoleculare, ceea ce favorizează existența temperaturilor de topire înalte și a rezistențelor mecanice bune. În general, orice grefare de catene laterale și orice ramificare a macromoleculei filiforme are ca rezultat micșorarea temperaturii de topire și a rezistenței mecanice și mărirea capacității de dizolvare a polimerilor și a fibrei. Moleculelor filiforme li se atribuie o formă rigidă de bastonaș sau o formă ondulată. Forma rigidă (după Staudinger) de bastonaș a macromoleculelor a stat mult timp la baza interpretării structurii fibrelor. În prezent există o serie de lucrări experimentale ale cercetătorilor sovietici (Karghin, Kozlov) care sprijină interpretarea după care, în realitate forma moleculelor în substanțele macromoleculare fibroase este, mai mult sau mai puțin ondulată. În lanțul macromolecular, atomii sau grupele de atomi (unități structurale) au posibilitatea unei rotații libere în jurul axei valenței. Legăturile frecvente în substanțele macromoleculare ca : —C—C, —C—N, C—O— permit asemenea rotații.

Macromoleculele a căror formă nu permite adaptarea lor la împachetarea compactă, cu forțe intermoleculare slabe, dau substanței respective proprietăți asemănătoare cauciucului. În cazul polimerilor izotactici folosiți pentru fibrele de polipropilenă volumul total al catenelor laterale crește. Dar și în cazul poli-olefinelor cu structura izotactică, creșterea numărului de grupe metilenice în catenă laterală, duce la o scădere a temperaturii de topire pentru toate tipurile de astfel de polimeri.

II.3. Prezența grupelor funcționale polare

La polimerii filabili care conțin în moleculă grupe polare, prin efectul orientării, grupele din două macromolecule vecine pot ajunge la un moment dat față în față și astfel, pe parcursul macromoleculei, se stabilesc din loc în loc legături speciale transversale (legături de hidrogen) între macromoleculele vecine pe care le înmănunchează într-un fascicul. Acestea conferă filamentului o tenacitate cu atît mai mare cu cît orientarea macromoleculelor în fibră este mai avansată și cu cît etirarea a fost mai puternică.

Natura grupelor funcționale polare din macromolecula polimerului determină intensitatea atracției dintre catene prin forțe intermoleculare. Cu cît numărul grupelor polare și polaritatea acestora este mai mare, cu atît atracția dintre macromolecule este mai intensă, gradul de cristalinitate mai avansat, temperatura de topire mai înaltă și rezistența fibrei mai mare. Cea mai puternică energie de legătură între molecule se realizează prin legăturile de hidrogen, aceasta este de 2—3 ori mai mare decît cea a forțelor itnermoleculare obișnuite (van der Waals). În general, s-a considerat că polimerii sintetici corespunzători pentru producerea fibrelor sintetice trebuie necondiționat să conțină în macromolecula lor funcțiuni chimice

polare capabile să formeze legături intermoleculare puternice. Rezistența mare a fibrelor poliamidice se datorează în mare măsură, conform acestei concepții, legăturilor de hidrogen dintre macromolecule. Obținerea fibrelor polipropilenice izotactice a demonstrat însă posibilitatea de a se obține fibre sintetice cu proprietăți fizico-mecanice superioare și în cazul poliolefinelor care nu conțin funcțiuni polare și legături de hidrogen între macromolecule. Acestea pot rivaliza cu proprietățile celor mai bune fibre sintetice cunoscute. Proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor sînt, în general, funcție de energia legăturilor de hidrogen dintre macromolecule. Ele depind în același timp și de gradul de orientare și cristalinitatea macromoleculelor în fibră, care nu sînt în funcție numai de prezența grupelor polare și a legăturilor de hidrogen, ci în primul rînd de regularitatea structurii sterice și formei macromoleculelor. Dacă proprietățile fizico-mceanice în unele cazuri nu sînt condiționate de prezența grupelor funcționale, capacitatea tinctorială a fibrelor este în mod hotărîtor determinată de existența acestora în polimer, de natura și concentrația lor.

II.4. Solubilitatea și topirea

Acești factori sînt dintre cei mai importanți care arată dacă polimerul se pretează în mod practic la fabricarea fibrelor chimice. Pentru ca polimerul să fie apt pentru obținerea de fibre chimice este necesară sau solubilitatea lui completă pentru a obține soluții concentrate viscoase, sau topirea lui la temperaturi ridicate fără a se descompune.

Prepararea soluțiilor de filare, care se efectuează după diferite sisteme, este o fază obligatorie a procesului tehnologic de fabricare a fibrelor chimice. Numai în cazul fibrelor poliamidice sau a altor fibre sintetice heterocatenare care se filează din topitură, nu este necesară prepararea soluțiilor de filare.

Posibilitatea de dizolvare a compușilor macromoleculari este determinată de doi factori : energetic și entropic. Influența factorului energetic duce la ruperea legăturilor intermoleculare din polimer, în urma reacționării grupelor funcționale active ale macromoleculelor cu solventul (procesul de solvatare). Astfel devine posibilă trecerea în soluție a diferitelor macromolecule, sau dispersarea grupelor de molecule. Influența factorului entropic duce, în urma amestecării moleculelor de polimer cu moleculele de solvent, la creșterea mobilității macromoleculelor de polimer în mod similar cu fenomenul de amestecare a două soluții. După ce se amestecă polimerul cu solventul, crește entropia sistemului și se mărește stabilitatea lui termodinamică. Influența factorilor indicați asupra procesului de dizolvare se manifestă în mod diferit pentru diferitele clase de polimeri și solvenți. Sînt cunoscute cazurile cînd dizolvarea polimerilor se produce aproape exclusiv datorită acțiunii factorului entropic, altele cînd factorul energetic este decisiv. S-au găsit totuși metode pentru a obține fibre și din

polimeri care nu se topesc şi nu se dizolvă. În acest sens trebuie menţionate procedeele de filare din suspensie şi filarea chimică, ca o consecinţă a cuplării filării cu policondensarea interfacială. În unele cazuri se recurge la modificarea compuşilor macromoleculari pentru a-i face corespunzători filării fie prin procedee chimice (copolimerizare, grefare, bloc polimerizare etc.) fie prin procedee fizice (cofilarea unui amestec de topituri sau soluţii a doi sau mai mulţi polimeri).

II.5. Capacitatea de orientare şi de cristalizare

După filare macromoleculele sînt dispuse în filament haotic, astfel încît proprietăţile fizico-mecanice ale acestor fibre sînt inferioare. Numai după etirare, cînd macromoleculele se orientează, proprietăţile fizico-mecanice devin corespunzătoare. De aceea, capacitatea de orientare este o condiţie obligatorie pentru polimerii filabili. Regularitatea structurală a polimerului determină în anumite condiţii apariţia unor structuri cristaline macromoleculare, sub forma unor cristale, care se orientează la etirare. Cristalinitatea nu este o condiţie obligatorie pentru ca un polimer să poată fi utilizat ca fibră, dar ea conferă fibrelor temperaturi de topire mai înalte, rezistenţe mecanice mai mari şi stabilitate la acţiunea dizolvanţilor şi a agenţilor chimici. Totodată cristalinitatea avansată constituie o piedică la orientarea macromoleculelor în timpul etirării, care poate fi însă înlăturată prin aplicarea unei tehnologii corespunzătoare.

II.6. Accesibilitatea materiilor prime

Întrucît industria fibrelor chimice reprezintă o producţie de mare tonaj, proporţiile de fabricare a diferitelor sorturi ridicîndu-se la sute şi mii de tone pe an, este natural ca numai polimerii care există în cantităţi masive, sau care pot fi obţinuţi în proporţii industriale pornind de la materii prime accesibile, existente în cantităţi mari, să fie întrebuinţate ca materii prime în industria fibrelor textile.

Folosirea complexă a materiei prime, a deşeurilor agricole şi de fabricaţie, alături de rezultatele muncii de cercetare ştiinţifică, trebuie să asigure crearea unor tipuri noi de polimeri care să satisfacă cerinţele indicate mai sus, pentru a putea fi prelucraţi pe fibre.

III. Proprietăţile fibrelor chimice

Proprietăţile studiate pot fi convenţional împărţite în 3 categorii mari : geometrice, fizico-mecanice şi chimice.

TABELUL III.1

Clasificarea proprietăţilor fibrelor textile

Geometrice	Fizico-mecanice	Chimice
Lungime	*Densitate*	*Comportare la :*
— valoare medie	— liniară	— acizi
— distribuţie	— de volum	— alcalii
Secţiunea transversală	*Termice*	— oxidare
— valoarea medie	— punct de topire	— reducere
— distribuţie	— tranziţie	— încălzire
— formă	— conductivitate	— sorbţie
Încreţirea	*Optice*	— umezeală
— frecvenţa	— birefrigenţa	— coloranţi
— forma	— indice de refracţie	— umilare
	— luciul şi culoarea	— anizotropie
	Electrice	
	— rezistivitatea	
	— constantă dielectrică	
	Suprafaţa	
	— afînare	
	— fricţiune	
	Mecanice	
	— întindere	
	— compresie	
	— torsiune	
	— îndoire	
	— forfecare	

III.1. Caracteristicile geometrice

Aceste proprietăţi includ diverse aspecte dimensionale şi anume : lungime, increţituri, suprafaţa secţiunii transversale şi formă. Ondulaţia este un factor care arată forma longitudinală a încreţiturilor. Proprietăţile geometrice ale fibrelor scurte au o importanţă deosebită la prelucrarea în fire toarse, cînd intervine lungimea fibrei şi eficienţa procesului depinde de ea. În cazul celofibrelor se preferă ca numărul fibrelor cu mult mai scurte decît media, să fie cît mai mic posibil.

Suprafaţa secţiunii transversale sau fineţea este de asemenea remarcată în eficienţa proceselor textile şi calitatea produsului final. Numărul de fibre dintr-o secţiune transversală de fir, de o mărime dată, depinde de fineţea fibrei ceea ce înseamnă că, cu cît secţiunea transversală a fibrei este mai mică, cu atît vor fi mai multe fibre adunate într-un fir.

Suprafaţa secţiunii transversale a fibrei se determină cu multe greutăţi experimentale, evaluîndu-se cel mai corect prin observarea directă şi măsurarea la microscop. Acesta este un test distructiv, cu reproductibilitate redusă, efectuîndu-se destul de dificil. Măsurarea diametrului fibrei din observaţiile microscopice ale imaginilor longitudinale este mult mai

ușor de făcut, însă aspectul secțiunii transversale la anumite fibre poate duce la serioase erori.

Trebuie reținut totuși că fibrele cu secțiune mică nu pot fi prelucrate eficient. O anumită nivelare a ondulării fibrei, este esențială pentru ca fibra să fie aptă de a se lucra pe o instalație convențională din industria textilă. Toate fibrele naturale sînt încrețite, iar cele chimice trebuie încrețite artificial pentru a fi prelucrate în fire toarse. În fibrele artificiale, încrețirea filamentelor este produsă prin diferite procedee mecanice, în timp ce ele sînt tăiate anterior, în fibre scurte. La unele fibre sintetice, a fost posibilă să se realizeze o încrețire care se datorează structurii. În aceste cazuri configurația încrețită este o reflectare a structurii moleculare și poate fi considerată drept stare de echilibru. Încrețirea unei fibre poate fi descrisă în termeni geometrici prin frecvența de încrețire, amplitudine, sau în termeni energetici cum ar fi forța sau energia necesară pentru descrețirea ei.

Lungimea, finețea și încrețirea fibrelor naturale nu pot fi controlate ușor și valoarea economică a fibrelor este puternic dependentă de netezimea și uniformitatea acestor proprietăți. În fibrele artificiale, aceste proprietăți de fibră pot fi controlate la fabricare. Lungimea este realizată la valoarea dorită și uniformitatea lungimii este relativ mare. Suprafața secțiunii transversale sau finețea este controlată de diametrul orificiilor filierei și cantitatea de material filat. Astfel, finețea se obține după necesități, în concordanță cu destinația fibrei. În general, proprietățile geometrice ale fibrelor naturale variază de la fibră la fibră, atît într-un lot dat, cît și în mai multe loturi, din același tip de fibră. La fibrele chimice proprietățile geometrice sînt foarte uniforme datorită controlului producției, care se realizează în instalațiile de fabricație industriale.

III.2. Proprietățile fizice

Este evident că la aprecierea utilității textile ale unei fibre trebuie luate în considerare aproape toate proprietățile fizice ale substanțelor, precum și raporturile între aceste proprietăți. Deoarece fibrele, în utilizare sînt adesea supuse la acțiunea temperaturii este necesar ca ele să aibă temperatura de topire sau de degradare ridicată. Este necesar ca proprietățile fibrei să fie relativ constante funcție de temperatură, pe toată durata de utilizare. În general, fibrele textile vor fi optic opace astfel că indicii lor de refracție trebuie să fie semnificativ diferiți de cei comuni, specifici mediului înconjurător în speță aerul și apa. Luciul și culoarea sînt proprietățile optice care determină la o fibră calitatea estetică și cerința ei pentru consumator.

Proprietăţile electrice de asemenea, afectează utilitatea fibrei. Din cauza structurii lor chimice, aproape toate fibrele textile sînt neconducătoare de electricitate şi rezistivităţile lor ridicate le clasifică uşor ca izolatori. Fibrele sînt supuse la electrizare statică şi anumite moduri de descărcare le face să fie folosite în filaturi în finisarea textilă şi la alte întrebuinţări. Electrizarea statică este un caz particular pentru fibrele hidrofobe care nu absorb apă din atmosferă pentru a forma un sistem conductor electric bun. S-a dezvoltat un număr de tratamente antistatice ce reduc încărcarea statică generală în prelucrarea textilă şi în timpul folosirii finale [16].

Caracteristicile de suprafaţă sînt totuşi de o importanţă unică. Frecarea fibrilară şi afînarea geometrică sînt două proprietăţi de suprafaţă care pot fi controlate sau specificate şi care determină prelucrabilitatea fibrei.

III.3. Proprietăţile chimice şi fizico-chimice

Fibrele trebuie să fie rezistente la efectele acizilor, alcaliilor, agenţilor reducători, de oxidare cît şi la iradierea de tip electromagnetic sau cu particule. Rezistenţa la aceste sisteme de degradare este cerută pentru durate de expunere scurte la doze mari sau reactivi concentraţi, cît şi pentru durate lungi de expunere la sisteme slabe sau diluate.

III.3.1. *Conţinutul de umiditate*

Cele mai multe fibre textile sînt higroscopice şi deci capabile să absoarbă umezeala din atmosferă. Capacitatea unei fibre de a absorbi apă este o reflectare directă a structurii chimice. Sorbţia de umiditate urmează izoterma lui Langmuir ceea ce înseamnă că mărimea sorbţiei vaporilor de apă este proporţională cu presiunea parţială a vaporilor de apă în atmosferă. Izotermele tipice umiditate/sorbţie sînt date în fig. III.1 pentru unele fibre textile.

Proprietăţile umiditate/sorbţie pentru fibrele textile sînt în general exprimate prin conţinutul de umiditate sau umiditatea reţinută conform ecuaţiilor 1 şi 2.

$$\frac{\text{greutatea umedă}-\text{greutate uscată}}{\text{greutate umedă}}\times 100=\text{conţinutul de umiditate }\% \qquad (1)$$

$$\frac{\text{greutatea umedă}-\text{greutatea uscată}}{\text{greutate uscată}}\times 100=\text{umiditatea reţinută }\% \qquad (2)$$

Condiţiile atmosferice de 65% umiditate relativă şi 20 °C sînt folosite pentru determinarea umidităţii reţinute a fibrelor textile deşi este de mare importanţă să cunoaştem reţinerile în alte condiţii decît cele standard. Multe alte proprietăţi ale fibrelor depind de conţinutul de apă. Aceste proprietăţi prin urmare trebuie determinate în condiţii atmosferice controlate. Este prin urmare important să cunoaştem proprietăţile fibrelor în toate condiţiile atmosferice la care ele pot fi supuse, dar condiţiile trebuie specificate încercînd să se facă compararea între fibre.

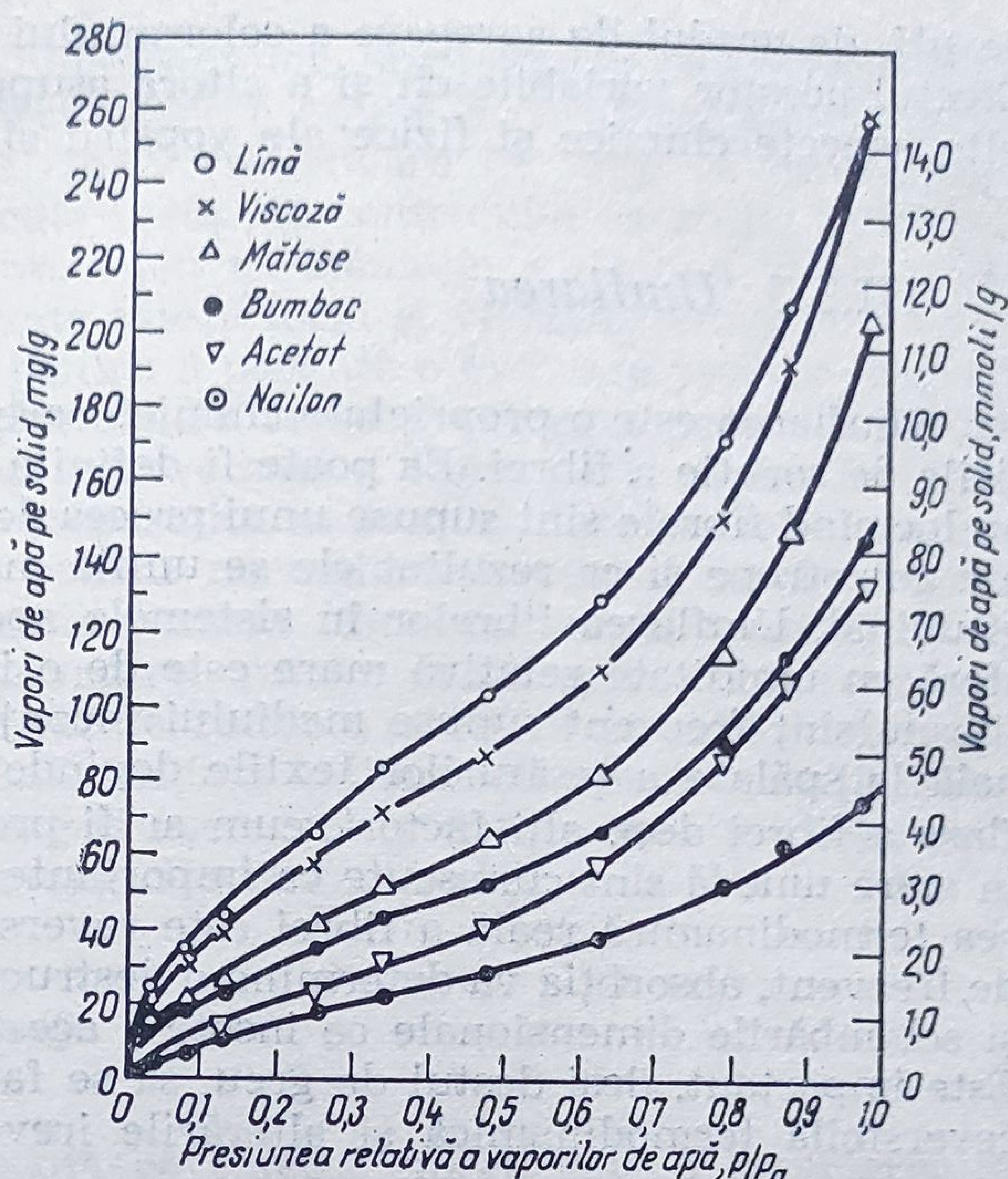


Fig. III.1. Izotermele absorbţiei de apă pentru fibre textile la 25 °C.

III.3.2. *Caracteristicile de colorare*

Trebuie să se ia în considerare sorbţia speciilor moleculare altele decît apa, din atmosferă sau din soluţie. Proprietăţile de sorbţie cele mai importante ale fibrelor textile sînt caracteristice vopsirii, aceasta descriind viteza şi mărimea sorbţiei de coloranţi din soluţia externă. Pentru ca o fibră să fie folosită în textile trebuie să interacţioneze cu o clasă cunoscută de coloranţi. Complexul fibră-colorant trebuie să reziste la lumină, la radiaţii, la spălare, la uscare şi la alte acţiuni.

Procesul de vopsire depinde de prezenţa grupelor funcţionale din structura fibrei, grupe ce sînt capabile să interacţioneze cu colorantul. Afinitatea diferiţilor coloranţi pentru fibrele textile este dependentă de structurile chimice ale colorantului şi fibrei. Aceasta nu trebuie să se confunde cu viteza vopsirii care se referă la organizarea supramoleculară a fibrei şi la capacitatea colorantului de a pătrunde şi difuza în interiorul ei. Viteza este aşadar direct influenţată de concentraţia colorantului în soluţia externă, de temperatură şi prezenţa diferitelor adaosuri în soluţia de vopsire,

de pH, de gradul de agregare a colorantului în soluția externă și în fibră. Efectul acestor variabile cît și a altora asupra vitezei colorării, precum și alte aspecte chimice și fizice ale vopsirii sînt excelent tratate la finisaj.

III.3.3. *Umflarea*

Umflarea este o proprietate chimică care se referă direct la caracteristicile de sorbție a fibrei. Ea poate fi definită ca schimbări dimensionale ce au loc cînd fibrele sînt supuse unui proces de absorbție. Fibrele sînt puternic anizotrope și ca rezultat ele se umflă mai mult transversal decît longitudinal. Umflarea fibrelor în sistemele apoase sau în amestec în atmosferă cu umiditate relativă mare este de o importanță deosebită deoarece fibrele sînt frecvent supuse mediului înconjurător. Stabilitatea dimensională la spălare a țesăturilor textile depinde direct de fenomenul de umflare a fibrei deși, alți factori, cum ar fi proprietățile mecanice ale fibrei în stare umedă sînt cunoscute ca importante în această conexiune. Umflarea termodinamică reală a fibrei este reversibilă. Cu toate acestea, destul de frecvent, absorbția va determina o destrucție a structurii interne a fibrei și schimbările dimensionale ce însoțesc acest proces nu vor fi reversibile. Este important, deși destul de greu, să se facă diferențierea între umflare reversibilă termodinamică și alterările ireversibile în structura fibrelor.

III.4. **Comportarea mecanică**

Deoarece fibrele chimice constituie elemente de construcție și rezistență ale unor materiale textile și tehnice, este normal ca proprietăților lor mecanice să li se dea atenția cuvenită. Smith [13] a dovedit că baza unei folosiri inginerești a fibrelor chimice formează proprietățile mecanice ale acestora. Aceste proprietăți descriu răspunsul fibrei la forța de deformare în condițiile care induce tensiune, compresie, torsiune sau încovoiere. Deformațiile torsionale sînt analizate normal în termen de forțe de forfecare. Această încovoiere poate fi considerată că produce simultan tensionare și forțe de compresie în jurul axei neutre a fibrei. Proprietățile mecanice sînt evaluate obișnuit în condiții standard de temperatură și umiditate ($\varphi = 65\%$ și $T = 20\ °C$) și în condiții anume specificate ca forțe aplicate. Deoarece fibrele se expun la acțiunea unor medii chimice atît în procesul normal de fabricare și prelucrare, cît și în timpul folosirii lor, este important să se evalueze proprietățile mecanice prin referire la mediu chimic înconjurător. Proprietățile mecanice ale fibrelor chimice cît și a altor materiale pot fi privite funcție de o serie de factori și anume : rezistență, alungire, rigiditate, elasticitate, reziliență și durabilitate. Informații asupra acestor proprietăți mecanice se obțin din curbele sarcină — alungire sau forță — deformație care se exprimă în grafice. Din punct de vedere a for-

mei geometrice a fibrelor și a dimensiunilor, aceste curbe se folosesc frecvent sub tensiune uniaxială. Metoda de a obține o curbă forță-deformație constă în a supune fibra unei forțe crescătoare în timp ce înregistrăm extinderea. Alternativ, fibra poate fi supusă controlului extensiei în timpul înregistrării forței printr-un procedeu asemănător. Cele mai multe teste industriale cu raporturi constante viteză/forță și viteză/extensie sînt valabile cu suficientă sensibilitate pentru a permite o evaluare justă a proprietăților mecanice. Curbele forță/alungire ce se obțin prin aceste procedee pot fi normalizate la secțiunea transversală a fibrei ca și curba forță/întindere care poate fi derivată. Se practică în studiul fibrelor, folosirea inițială a secțiunii transversale pentru normalizarea curbei forță/extensie. Astfel, neluînd în considerație micșorarea fibrei în timpul tensionării nu s-a obținut curba reală efort/alungire. Totuși, curba efort/alungire nominală sau „inginerească" care se obține, reflectă numărul de unități, efort/rezistență în secțiunea transversală inițială a fibrei dînd o informație semnificativă. Efortul nominal poate fi ușor convertit într-un efort real, prin înmulțire, cu o valoare dată a alungirii ε cu factorul $[1+\varepsilon]$.

III.4.1. *Densitatea liniară*

Densitatea liniară cunoscută ca finețea fibrei, este o caracteristică principală care se determină în unități de masă pe unități de lungime. Dacă densitatea de volum (masa unității de volum) este cunoscută, atunci suprafața secțiunii transversale, poate fi calculată prin împărțirea densității liniare (fineței) la densitatea de volum.

Din terminologia textilă, pentru grosimea sau finețea fibrei industria de fibre chimice folosește trei unități de măsură și anume : denierul, grexul și texul. Un denier prescurtat „den" definit ca unitate de numerotare pentru finețe, este greutatea în grame a 9 000 metri de fibră. Deci 9 000 metri de fibră de 1 den cîntăresc un gram. Valoarea „grex" este definită ca greutatea în grame a 10 000 m fibră, iar valoarea „tex" este greutatea în grame a 1 000 m fibră. Denumirea de „tex" s-a adoptat în general ca unitate standard, pentru denumirea unității pentru finețea fibrelor textile [14].

Ca practică generală în terminologia textilă s-a început să se exprime proprietățile mecanice ale fibrelor în raport cu unitatea de finețe. De exemplu, în descrierea acțiunii sarcinii asupra fibrei într-o determinare la efort, se folosesc în general unități ca grame pe denier sau grame pe tex. Este important că termenul de rezistență e folosit în locul efortului. Unități adevărate de efort sînt forța pe unitate de suprafață a secțiunii transversale și termenul de „efort" va fi rezervat în acele circumstanțe care folosesc unități proprii. Densitatea liniară a fibrelor e determinată prin cîntărirea directă a unei lungimi cunoscute de fibră sau cu ajutorul unui vibroscop. Cîntărirea directă este o metodă posibilă în cazul filamentelor

continui, cînd poate fi obţinută o lungime suficientă pentru cîntărirea precisă. Cîntărirea directă a fibrelor nu se practică din cauza nesiguranţei implicate în măsurarea lungimii şi în cîntărire. Metoda vibroscopică de determinare a densităţii liniare este convenabil aplicată la toate lungimile. Vibroscopul constă dintr-un sistem de forţe aplicate şi oscilatorii de frecvenţă cunoscută unei fibre, în timp ce este supusă tensiunii şi se poate detecta rezonanţa mecanică sub forţa oscilatoare aplicată. Din valorile frecvenţei tensiunii şi lungimii fibrei poate fi calculată densitatea liniară din formula clasică a corzii vibrante. Astfel, considerînd rigiditatea fibrei, forma secţiunii transversale şi uniformitatea în jurul lungimii fibrei, s-au adus îmbunătăţiri firului.

III.4.2. *Comportarea efort-deformare*

Curba efort-alungire pentru fibre textile neîncreţite este reprezentată schematic în fig. III.2.

Rezistenţa unei fibre ce măsoară capacitatea unei fibre de a rezista la o sarcină este exprimată în termenii tensiunii cerute pentru a produce ruperea într-o unitate de masă, pe unităţi de secţiune transversală. Rezistenţa fibrei este exprimată ca tenacitate la rupere sau tenacitate finală, în unităţile de g/den, g/grex sau g/tex. Alungirea descrie deformaţia unei fibre ce e produsă de un efort dat. Deformarea s-a definit drept creşterea în lungime a unei fibre, cînd a fost supusă la o tensiune care va provoca ruperea. Unitatea pentru alungire sau efort este lungimea pe unitate de lungime şi se exprimă în procente.

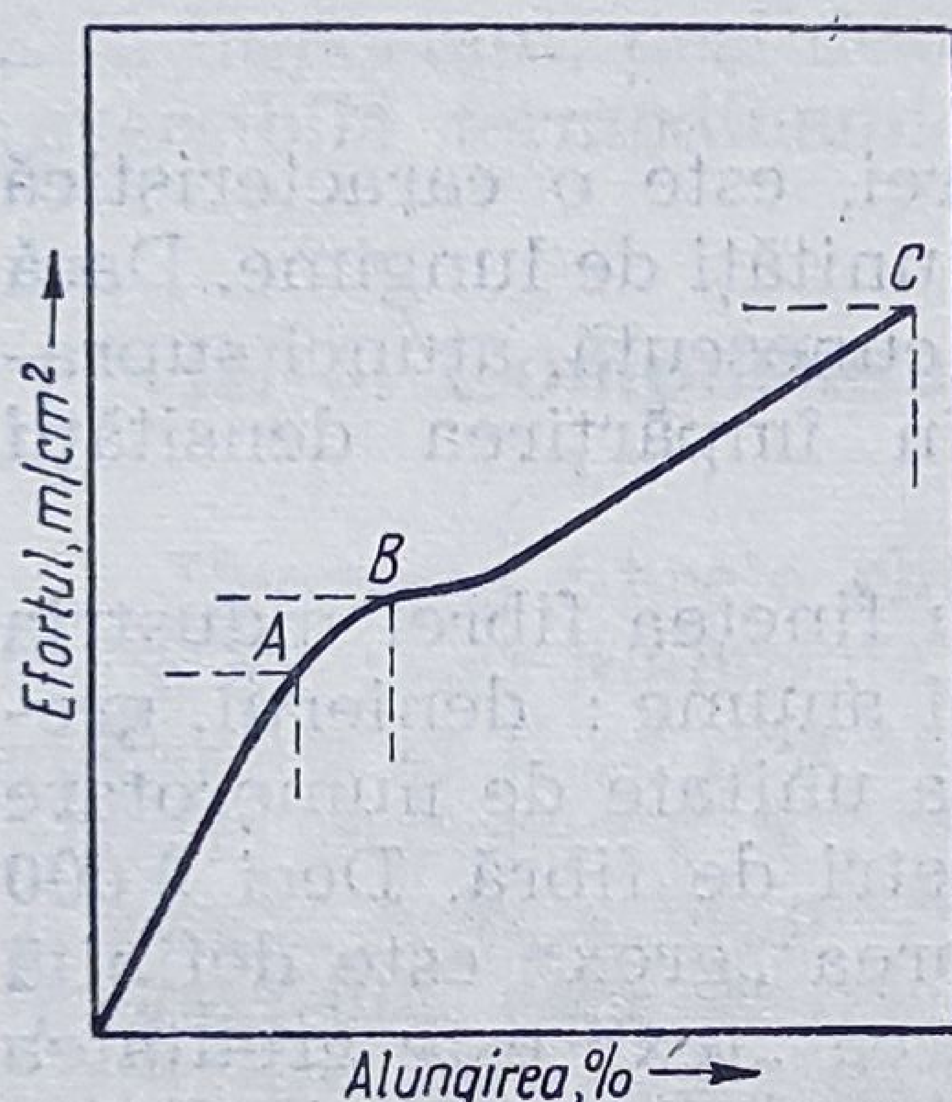


Fig. III.2. Curba ideală efort—alungire a unei fibre textile neîncreţite:

A — limite proporţionale; *B* — punctul limită; *C* — punctul de rupere.

III.4.3. *Rigiditatea*

Această caracteristică descrie rezistenţa unei fibre la deformare şi este măsurată ca rigiditate elastică.

Rigiditatea elastică constituie panta regiunii iniţiale a curbei efort-deformare, unde eforturile de deformare sînt direct proporţionale şi este echivalentă modulului elastic sau modulului Young de elasticitate şi se exprimă în unităţi de efort pe unitatea de efort-alungire.

Tenacitatea fiind folosită în locul efortului, unităţile pentru rigiditate sînt grame pe unităţi de densitate liniară. Curba efort-alungire a unei fibre textile este în esenţă liniară, ceea ce face ca rigiditatea fibrei să poată fi exprimată prin rigiditatea medie, care este raportul efortului de rupere la deformarea la rupere.

Reziliența unei fibre desemnează capacitatea sa de a absorbi lucrul sau energia mecanică fără a suferi o deformație permanentă. Această proprietate este raportată la suprafața de sub porțiunea Hookeană a curbei efort-deformare și poate fi considerată ca energie a deformării elastice. Riguros, reziliența trebuie definită ca raportul energiei de recuperare la energia de deformare sub o sarcină ciclică, experiment care trebuie condus la o valoare dată a sarcinii sau a alungirii. Frecvent, reziliența trebuie evaluată în termenii revenirii dimensionale de la o deformație dată, fiind o mărime fără dimensiuni și exprimată procentual.

III.4.4. *Elasticitatea*

Această caracteristică descrie capacitatea unei fibre de a reveni la dimensiunile inițiale prin blocarea efortului de deformare și este cantitativ reprezentată de tensiune sau tenacitate la punctul limită. Factorul de calitate finală a fibrei este durabilitatea, care reprezintă capacitatea sa de a se folosi.

III.4.5. *Durabilitatea*

Durabilitatea este cantitativ reprezentată de efortul cerut la ruperea fibrei și trebuie evaluată din suprafața totală de sub curba efort-deformare. Unitatea folosită pentru această proprietate este masa pe unitatea liniară de densitate.

Indexul de durabilitate definit ca 1/2 din produsul efort-deformare la rupere, este de asemenea exprimat în unități de masă pe unitate de densitate liniară și este frecvent folosit ca o aproximație a lucrului cerut la ruperea fibrei. Curbele efort-deformare ale unor fibre textile tipice sînt date în fig. III.3.

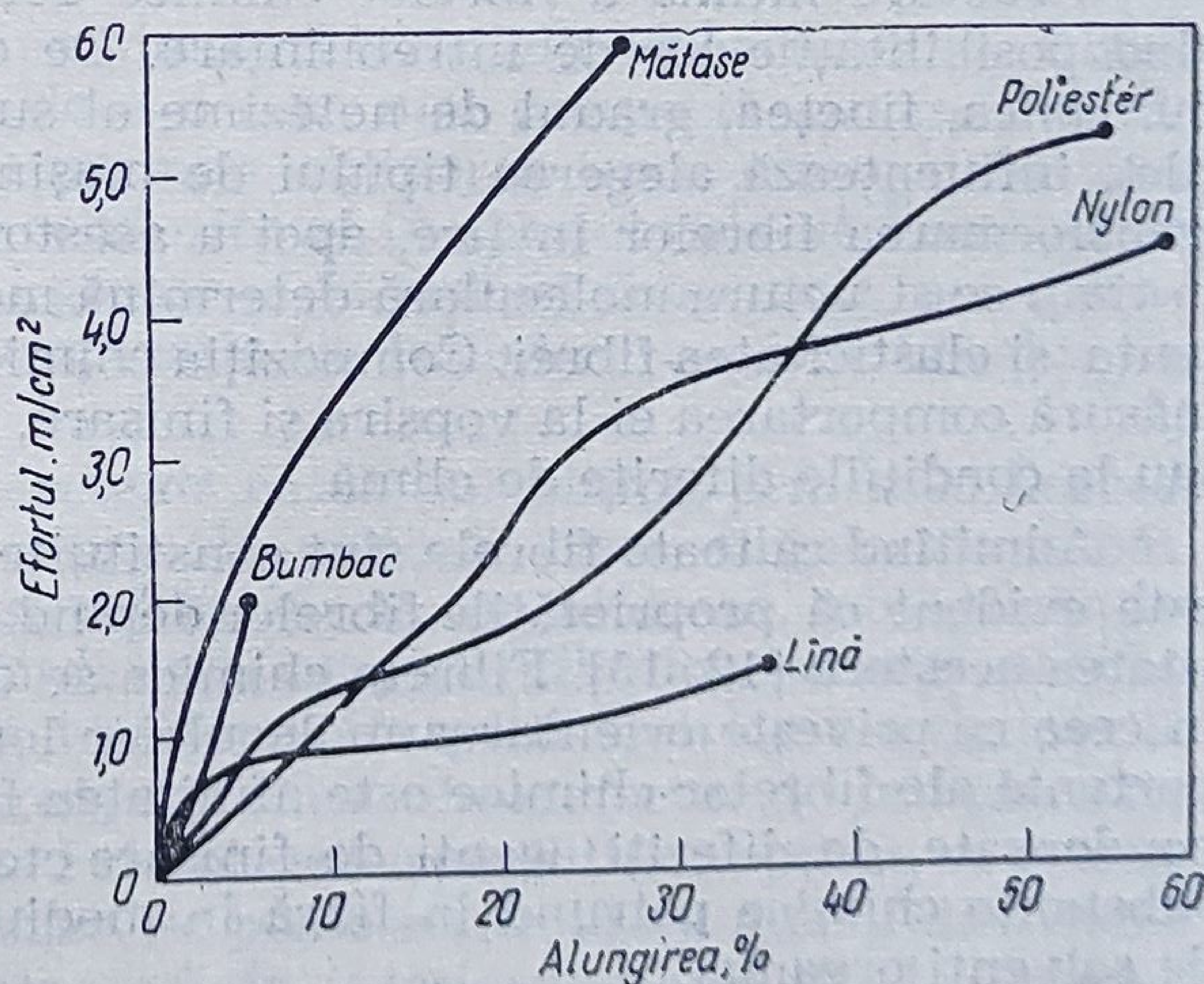


Fig. III.3. Curbele efort-alungire pentru unele fibre textile.

III.4.6. *Comportarea la deformare*

Cînd o fibră ideală este supusă la o deformaţie în domeniul Hooke a curbei efort-deformare, alungirea este reversibilă la îndepărtarea sarcinii. În această zonă a curbei efort-deformare, fibra ideală se comportă ca un corp elastic. Cînd o fibră este supusă unei sarcini care o plasează sub un efort mai mare decît valoarea sa limită, fibra nu va reveni complet la valoarea sa iniţială a lungimii, la îndepărtarea sarcinii deformatoare, ea va dobîndi o deformaţie permanentă. Nu toate deformaţiile iniţiale se vor menţine ca deformaţii permanente, unele din ele vor fi reversibile. Unii cercetători [15] împart procesul de revenire de la deformaţii în două componente majore. Una are loc imediat după îndepărtarea sarcinii deformatoare şi este denumită alungire elastică, cealaltă alungire supraelastică care poate fi ulterior subdivizată într-o componentă reversibilă dependentă de timp şi o componentă nereversibilă. Cea din urmă, este astfel cunoscută ca deformaţie permanentă. Deformaţia permanentă ireversibilă este o manifestare a plasticităţii sau efort intern-curgere plastică indusă.

IV. Structura fibrelor chimice

IV.1. **Aspecte generale**

Structura intimă a fibrelor chimice determină o serie de factori privind posibilităţile lor de întrebuinţare. De exemplu, caracteristicile fizice (lungimea, fineţea, gradul de netezime al suprafeţei, ondulaţiile, răsuciturile), influenţează alegerea tipului de maşini şi tehnologii folosite pentru transformarea fibrelor în fire, apoi a acestora în ţesături sau în tricoturi, în timp ce structura moleculară determină moliciunea sau rigiditatea, rezistenţa şi elasticitatea fibrei. Compoziţia chimică a fibrei influenţează în mare măsură comportarea ei la vopsire şi finisare, precum şi rezistenţa la lumină sau la condiţiile diferite de climă.

Admiţînd că toate fibrele sînt constituite din lanţuri lungi de molecule, este evident că proprietăţile fibrelor depind de lungimea, orientarea şi densitatea acestora [12, 15]. Fibrele chimice se deosebesc foarte mult între ele în ceea ce priveşte orientarea moleculelor lor. Una dintre proprietăţile importante ale fibrelor chimice este afinitatea faţă de coloranţi, de răşini precondensate, de diferiţi agenţi de finisare etc., adică uşurinţa cu care aceste substanţe chimice pătrund în fibră în mediu apos, în soluţie sau dispersie de solvenţi organici.

Există o mare deosebire în ceea ce priveşte modul de aplicare al substanţelor chimice. Ele pot pătrunde în interiorul fibrei sau se pot fixa pe

suprafaţa exterioară. De exemplu, în tratarea pentru neşifonabilitate, răşinile precondensate nu pătrund în fibră, ci formează o peliculă pe suprafaţa acesteia. Cînd mai tîrziu, răşina este condensată pentru a deveni insolubilă, cantitatea care a pătruns în fibră, conferă acesteia o oarecare rezistenţă la şifonare, fibra păstrîndu-şi moliciunea, în timp ce cantitatea de răşină care a îmbrăcat fibra cu o manta protectoare, devine şi ea insolubilă dar rămînînd în exteriorul fibrei, o face rigidă şi casantă. În mod similar, dacă un material din lînă este tratat cu o soluţie de hipoclorit, clorul activ pătrunzînd înăuntrul fibrelor le poate degrada în mod considerabil. Dacă în condiţii speciale de lucru clorul activ este absorbit numai de cuticula fibrei, fără a pătrunde în interiorul ei, fibrele sînt degradate mult mai puţin, efectul menţinîndu-se mai mult timp decît în primul caz. În ambele cazuri scade capacitatea de împîslire şi se măreşte unghiul de revenire după şifonare.

Din punct de vedere al uşurinţei cu care diferitele substanţe chimice pătrund în corpul fibrei, acestea se împart în două clase mari : fibre hidrofile şi fibre hidrofobe. Din prima clasă fac parte fibrele naturale şi cele de celuloză regenerată, iar din cea de a doua, majoritatea fibrelor sintetice. În tratamentele de finisare, substanţele chimice sînt dizolvate sau dispersate într-un lichid care, a fost întotdeauna apa. În prezent se acordă o atenţie crescîndă folosirii solvenţilor organici ca medii de aplicare a produselor chimice, care oferă în plus avantajul că umflă fibra şi măresc spaţiile intermoleculare, înlesnind astfel pătrunderea substanţelor chimice în fibră. Fibrele hidrofile se deosebesc de cele hidrofobe prin aceea că structura lor moleculară slăbeşte în apă şi nu se modifică în solvenţi organici, reacţie complet inversă, comparativ cu fibrele hidrofobe. Această slăbire a structurii moleculare se manifestă prin umflarea fibrei.

Structura moleculară este una din caracteristicile importante ale fibrelor şi modificarea ei, în sensul de a o face mai compactă sau mai slabă, facilitează anumite operaţii sau permite obţinerea unor efecte deosebite. Astfel, prin mercerizare fibrele celulozice şi în special cele de bumbac, se umflă, devenind mai scurte, mai groase şi în acelaşi timp mult mai hidrofile. Mercerizarea combinată cu operaţia de întindere conferă fibrelor de bumbac un luciu puternic.

Un rezultat interesant al efectelor ce se pot obţine prin modificarea structurală a fibrelor îl oferă fibra de viscoză. Dacă fibrelor proaspăt extruse li se aplică o întindere, structura lor se consolidează, moleculele de celuloză fiind orientate paralel în direcţia lungimii fibrelor, această modificare făcîndu-le mai rezistente la tracţiune. Un grad înalt de elasticitate li se poate conferi fibrelor de viscoză, aplicîndu-li-se efectul de întindere în două faze, la temperaturi diferite. Prin alegerea condiţiilor optime la ieşirea xantogenatului de celuloză din duze, se poate controla nu numai distribuirea moleculelor de celuloză regenerată în interiorul fibrei, ci şi aşezarea lor, de exemplu dacă este compactă în zona cuticulară sau uniformă în secţiunea transversală a ei. Acest tip de viscoză, avînd structura molecu-

lară mai compactă, se vopsește în nuanțe ceva mai deschise decît celuloza obișnuită, deoarece fibra a devenit mai puțin hidrofilă, ceea ce constituie un dezavantaj. Fibra este însă preferată pentru rezistența la tracțiune superioară. Gradul de absorbție a colorantului poate fi îmbunătățit prin selectarea unor coloranți cu greutate moleculară mică. Particulele de colorant pătrund greu în interiorul fibrelor cu structură compactă, de obicei ele formînd un strat concentrat pe suprafața fibrei care în faza următoare, mai curînd sau mai tîrziu, în funcție de condițiile de temperatură, pătrunde în interiorul fibrei. Produsele auxiliare, cu acțiune de suprafață, adăugate în baia de vopsire, grăbesc pătrunderea particulelor de coloranți în interiorul fibrei. Dacă în timpul vopsirii fibra este tensionată, această întindere poate provoca temporar o orientare moleculară mai compactă, care să facă mai dificilă absorbția colorantului. Acest fenomen a fost observat în mod deosebit la vopsirea fibrelor de celuloză cu coloranți direcți. Gradul de reținere depinde de coloranții folosiți și de *p*H-ul băii de vopsire, fiind mai evident cînd baia este ușor acidă.

Cu totul altfel se comportă fibra de lînă. Dacă în timpul vopsirii cu coloranți acizi, ea este tensionată, fibra de lînă se vopsește în nuanțe mai închise. Întinderea are ca efect ruperea continuității stratului epitelial, deschiderea solzilor și pătrunderea colorantului în interiorul fibrei. Influența întinderii fibrelor asupra absorbției coloranților este remarcabilă mai ales la fibrele sintetice, de exemplu la fibrele poliamidice și la cele acrilice, care sînt mai receptive (îndeosebi la temperaturi înalte), ea este mai puțin remarcată la fibrele celulozice. Acest fenomen a constituit o piedică în încercările producătorilor de fibre chimice de a produce fibre a căror afinitate tinctorială să nu se deosebească de la o partidă la alta, pentru ca acestea să poată fi vopsite în aceeași nuanță.

Se știe că în momentul producerii lor, fibrele chimice sînt mai slabe, avînd o rezistență la tracțiune de circa 1 g/den. Pentru a le aduce la o rezistență normală de 3—5 g/den, ele trebuie întinse de 4 pînă la 10 ori lungimea lor inițială, astfel ca în condiții normale de purtare să-și mențină permanent această lungime. Este imposibil de a se evita diminuarea afinității tinctoriale a fibrelor în timpul procesului de etirare. Fiind foarte dificil de a se menține exact aceleași condiții de întindere de la un lot la altul, se constată că loturile succesive se deosebesc între ele din punct de vedere al comportării la vopsire. În asemenea caz, produsele vopsite prezintă striațiuni, cauzate de ușoarele diferențe de nuanță, acest defect putînd fi atenuat în parte prin amestecarea fibrelor ca atare sau prin amestecarea firelor în timpul prelucrării. Fibrele care au fost tensionate, în mod deosebit cele sintetice, au tendința latentă de a se contracta, căutînd să revină la starea inițială, fapt care, uneori, este considerat ca un dezavantaj, iar de alte ori, din contră devenind un avantaj. Tendința fibrelor de a se contracta poate fi folosită pentru a conferi voluminozitate și moliciune unor fire și materiale care altfel ar avea un aspect și un tușeu asemănător hîrtiei.

Gradul de contracţie poate fi controlat pentru a nu depăşi anumite limite, ţesăturilor sau tricoturilor li se poate fixa o dimensiune dorită prin tratare la temperatură înaltă, în stare umedă sau uscată. Condiţiile de temperatură în timpul fixării sînt astfel alese, încît fibrele să nu se mai contracte şi să-şi menţină dimensiunile.

IV.2. Fibrele voluminoase şi supraelastice

Fibrele sintetice, fiind termoplastice, se folosesc pentru producerea firelor voluminoase şi a celor supraelastice. Un fir format de exemplu, din fibre acrilice cu diferite grade de tensionare, prin cufundarea în apă la temperatura de fierbere, se va contracta, şi anume, unele fibre se vor contracta mai mult decît altele şi firul va deveni mai voluminos. Acest procedeu a fost pus în aplicare în diferite feluri, în majoritatea cazurilor, contracţia obţinîndu-se prin supunerea fibrelor la temperaturi înalte (cu circa 20 °C sub temperatura de înmuiere).

Prin contractarea fibrelor supraelastice, repartiţia moleculară slăbeşte concomitent, crescînd însă puterea lor de absorbţie a coloranţilor. De aceea se recomandă ca termofixarea materialelor din fibre supraelastice să fie cît mai omogenă, pentru a asigura vopsirea uniformă a acestora.

IV.3. Structura şi vopsirea fibrelor

Atunci cînd vopsirea se efectuează la temperaturi de peste 100 °C, în aparate închise, structura fibrei permite pătrunderea colorantului, obţinîndu-se nuanţe închise şi precise, care nu se puteau realiza în condiţii obişnuite de vopsire.

Procedeele de vopsire la temperaturi mai ridicate în mediu umed, uscat sau în apă (vapori) şi-au cucerit repede o poziţie importantă în procesul de vopsire a fibrelor sintetice, deoarece permit vopsirea în nuanţe închise şi folosirea unor coloranţi care în alte condiţii, nu ar da rezultate corespunzătoare. Prin încălzirea (umedă sau uscată) a materialului fibros la temperaturile de vopsire, distribuţia moleculară din interiorul fibrelor se modifică în mod suficient, permiţînd o absorbţie corespunzătoare a coloranţilor. Anumite produse ajutătoare pot să reducă mărimea particulelor de coloranţi, conferind în acelaşi timp moleculelor mai multă libertate în mişcare promovînd procesul de vopsire. La fibrele poliacrilonitrilice, care au o structură foarte compactă şi care opun o mare rezistenţă la pătrunderea coloranţilor, anumiţi comonomeri introduşi la polimerizare conferă afinitatea tinctorială necesară. Astfel fibrele polinitrilacrilice obţinute din amestecuri de monomeri conţinînd cel puţin 80—85% acrilonitril, conţin comonomeri care vor conferi caracter bazic sau acid fibrei, în funcţie de scopul urmărit (afinităţi pentru coloranţi acizi, respectiv bazici). Unii co-

monomeri au rolul de a slăbi, într-o oarecare măsură, distribuţia moleculară a fibrelor. Proprietăţile tinctoriale ale fibrelor acrilice depind pe de o parte de atracţia chimică pe care o exercită fibrele asupra coloranţilor respectivi, iar pe de altă parte de uşurinţa cu care coloranţii pătrund în interiorul fibrelor. Pentru a conferi poliacrilonitrilului afinitatea mărită pentru coloranţii bazici se folosesc acizii sulfonici aromaţi. Pentru a slăbi distribuţia moleculară a fibrelor, în vederea facilitării pătrunderii colorantului, se folosesc acetat de vinil, acrilat de metil, metil metacrilat şi bromură de vinil.

Un poliacrilonitril modificat care să fie transformat în fibre acrilice cu afinitate tinctorială bazică şi care să permită vopsirea în nuanţe închise, poate fi obţinut prin copolimerizarea unui amestec de monomeri care să cuprindă acrilonitril, 5-metil-2 metil-oxibenzen sulfonat şi acetat de vinil într-o astfel de proporţie încît fibrele acrilice rezultate să conţină minimum 80% acrilonitril, 0,1—10% (în mod uzual 0,3—0,6%) acid sulfonic,

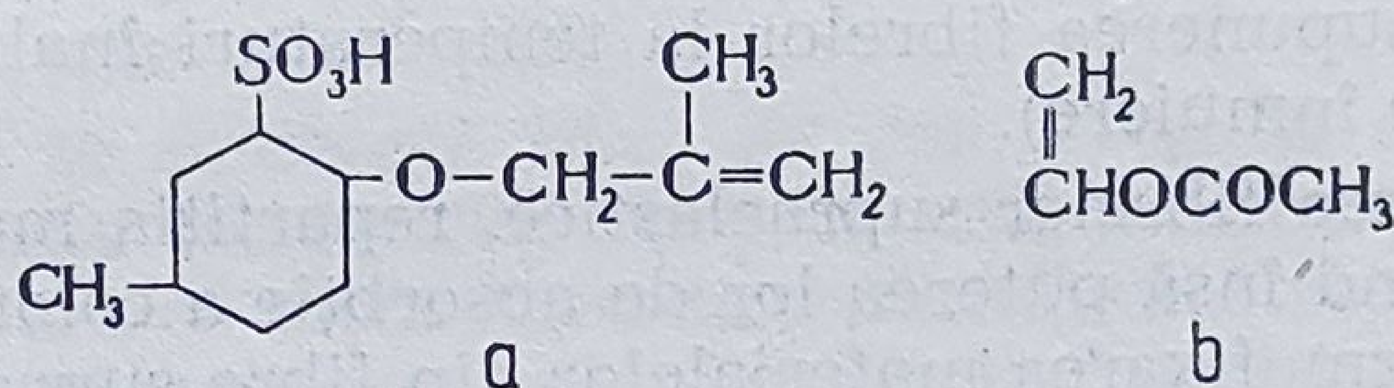


Fig. IV.1. :
a — acidul 5 metil-2 metiloxibenzen; *b* — acetatul de venil.

5-metil-2-metil oxibenzen şi pînă la 19,5% acetat de vinil. Formula acidului 5-metil-2-metil oxibenzensulfonic este dată în fig. IV.1, *a*.

Acest acid sulfonic este superior celorlalţi acizi sulfonici folosiţi anterior. El are o atracţie mai mare pentru coloranţii bazici şi permite obţine-

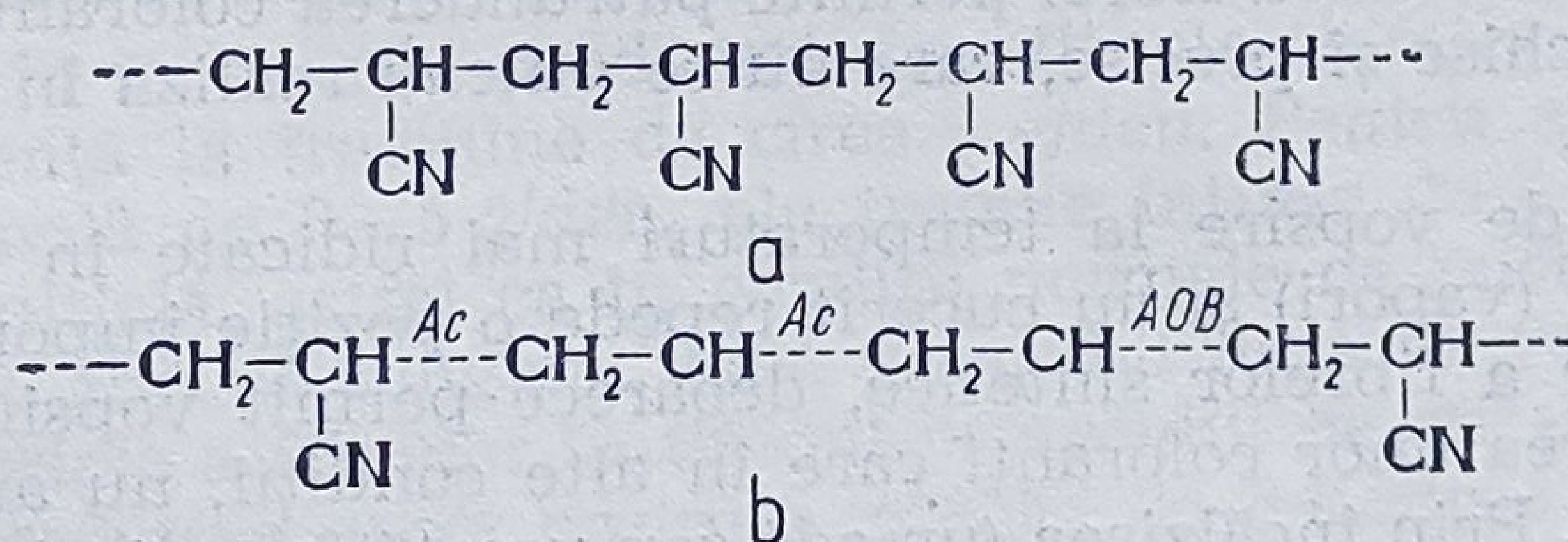


Fig. IV.2. :
a — lanţul molecular al poliacrilonitrilului (cu distribuţie strînsă); *b* — lanţul molecular al PAN conţinînd grupuri *Ac* — acetat de vinil şi *AOB* — acid 5 metil-2 metiloxibenzen (fig. IV.1) care măresc volumul ce împiedică distribuirea compactă a moleculelor.

rea unor nuanţe mai închise. Acidul sulfonic aromat contribuie la lungirea lanţului fibrei acrilice (fig. IV.2).

Există şi o altă posibilitate de a se modifica distribuţia moleculară în interiorul fibrelor, aplicabilă în mod special fibrelor sintetice. Aceasta se bazează pe introducerea în lanţul molecular a unor grupuri de radicali se-

lectaţi, care modifică simetria moleculelor în aşa fel încît acestea să nu mai fie aşezate compact una lîngă alta, ca în lanţurile nemodificate. Aceste grupări radical conferă fibrelor rezultate proprietăţi speciale (afinitate tinctorială, capacitate mărită de umectare). Prezenţa unor asemenea tipuri de radicali (max 20%) în moleculele de naylon 66 şi de naylon 6 măresc afinitatea fibrelor pentru coloranţii acizi.

IV.4. Structura fibrelor şi secţiunea transversală

Structura fină a unei fibre chimice este în strînsă legătură cu forma fibrei şi cu conturul secţiunii transversale. La fibrele chimice, spre deosebire de cele naturale ca bumbacul, lîna, inul, există posibilitatea să se controleze şi să se modifice într-o oarecare măsură forma fibrelor.

Iniţial, fibrele de mătase artificială aveau secţiunea transversală rotundă, ceea ce le conferea un luciu puternic, care apreciat la început, a fost înlocuit în următorii ani cu un luciu mai moderat, chiar complet mat. S-a constatat apoi, că prin modificarea compoziţiei băii de coagulare, se pot realiza fibre de viscoză cu secţiunea transversală reticulată, care pot fi vopsite cu mai multă uşurinţă în nuanţe închise. Secţiunea circulară a fibrelor implică întotdeauna un tuşeu mai aspru, ceea ce uneori reprezintă un inconvenient. În anii din urmă s-au efectuat ample cercetări privind conturul fibrelor în secţiunea transversală în scopul de a da fibrelor artificiale şi sintetice o varietate cît mai mare de forme în secţiune transversală. S-a constatat că prin asemenea modificări se conferă fibrelor caracteristici specifice foarte apreciate. Asemenea forme speciale nu pot fi obţinute prin simpla modificare a soluţiei din baia de coagulare. Se impune în primul rînd ca orificiile duzelor, prin care este filat polimerul, să aibă un contur special. Este mai uşor să se producă fibre cu profil special, din polimeri care se filează din topitură, totuşi, este posibil să se dea forme speciale şi fibrelor acrilice sau altor tipuri de fibre filate din soluţii vîscoase (prin metoda de filare uscată). Cîteva contururi de orificii şi de fibre în secţiunea transversală sînt reprezentate în fig. IV.3.

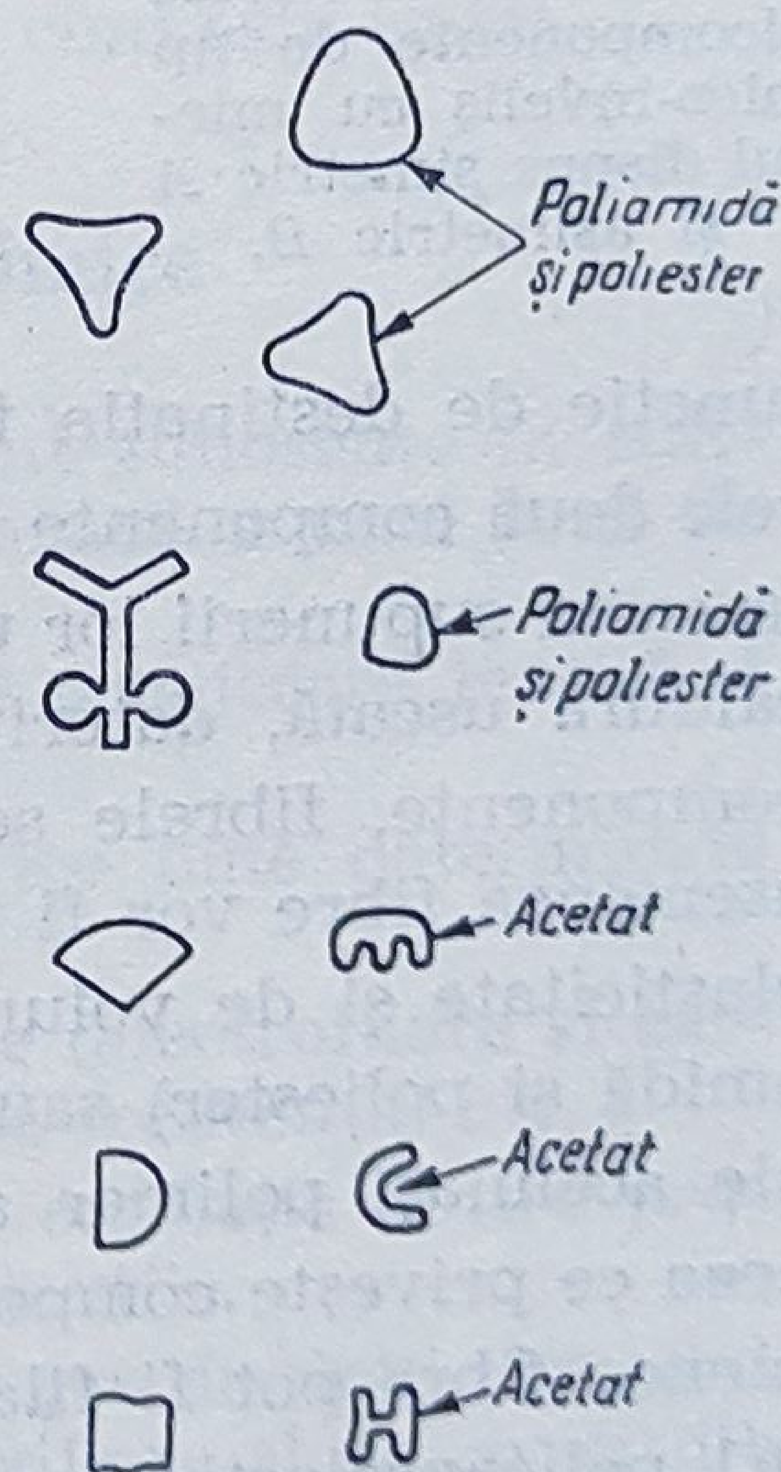


Fig. IV.3. Cîteva profiluri ale fibrelor chimice (dreapta) şi secţiunea orificiilor respective (stînga).

În industrie sînt frecvente fibrele cu secţiunea transversală trilobală sau palmată. Cele cu secţiunea transversală trilobală corespund unor parametri bine definiţi, avînd în plus un aspect lucios, care contribuie la lărgirea domeniilor lor de utilizare în industria tricotajelor şi a covoarelor. Alte contururi ale secţiunii transversale a fibrelor pot

conferi acestora o rezistență mărită la pilling sau la murdărie. Există anumite profiluri care asigură fibrelor o mai mare adezivitate. Tricoturile din fibre cu secțiune transversală trilobală au un grad de acoperire superior și o mai mare opacitate. Cercetătorii susțin că fibrele care au secțiunea transversală patrată, avînd un număr de goluri dispuse mai mult sau mai puțin simetric, împrăștie lumina incidentă, ceea ce face ca murdăria care aderă pe fibră să fie mai puțin vizibilă. Această caracteristică face ca asemenea fibre să poată fi folosite cu succes în industria de covoare. Fibrele care conțin numeroase goluri discontinue sau pungi de aer, ascund în mod similar murdăria depusă pe suprafața lor.

Structura fibrelor bicomponente. În ultimul timp, un interes deosebit l-au suscitat fibrele bicomponente avînd o structură de tip miez-înveliș. Aceste fibre sînt produse prin extruderea simultană prin același orificiu a două tipuri de polimeri, în așa fel ca unul dintre ei să formeze fluxul central, care să fie imediat învelit sau inclus în cel de al doilea tip de polimer (fig. IV.4).

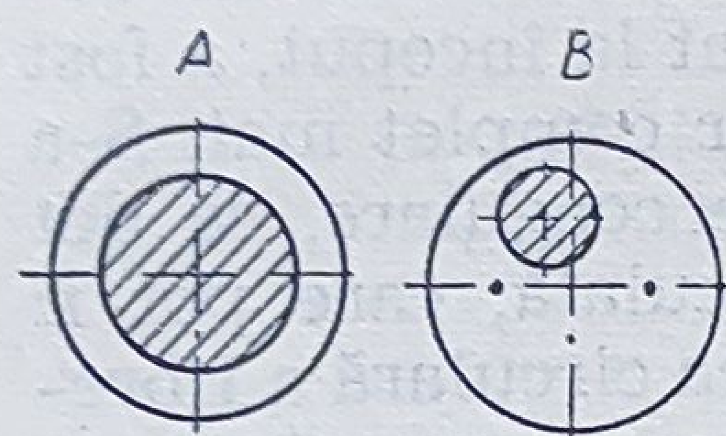


Fig. IV.4. Secțiune transversală în fibrele bicomponente de tip miez-înveliș cu miezul dispus simetric *A* și asimetric *B*.

Aceste fibre bicomponente de tip miez-înveliș se deosebesc de celelalte tipuri la care cele două componente sînt dispuse alături. În ambele cazuri se impune ca cele două componente să adere puternic una de alta, fără a se separa apoi în timpul folosirii produselor. Tehnologia de obținere a fibrelor bicomponente este foarte variată ea fiind în funcție de destinația finală a produselor. De obicei, se condiționează ca cele două componente să difere între ele din punct de vedere al contracției în cazul supunerii lor unor tratamente termice. În mediu de vapori sau de căldură uscată, datorită tendințelor diferite de contracție a celor două componente, fibrele se vor strînge și vor forma bucle elicoidale. Dacă asemenea fibre vor fi transformate în fire, ele vor avea un grad mare de elasticitate și de voluminozitate. Se folosesc doi polimeri distincți (poliamidă și poliester) sau combinații poliamidice și acrilice, sau două tipuri ale aceluiași polimer avînd proprietăți fizice diferite, în mod special în ceea ce privește comportarea la contracție. Conform unui nou brevet, asemenea fibre pot fi filate dintr-o topitură care să conțină un amestec de 9/1 policaprolactamă și polietilentereftalat. Din acest amestec, se elimină apoi polietilentereftalatul prin fierbere cu soluție de sodă caustică [15]. Toate aceste încercări de modificare a structurii interne și a formei fibrelor chimice au urmărit creșterea gradului lor de folosire ca materiale textile.

V. Încărcarea electrostatică a fibrelor chimice

Utilizarea fibrelor chimice în domeniul îmbrăcămintei și al amenajării locuințelor a ridicat o serie de probleme noi, dintre care cea mai interesantă, dar mai puțin studiată este electricitatea statică și relația acesteia cu condițiile de folosire ale produselor [16]. În timpul folosirii, produsele textile care se fabrică în prezent se încarcă cu electricitate statică pe de o parte, datorită conținutului de fibre sintetice, iar pe de altă parte datorită umidității relative a aerului care are valori foarte reduse în clădirile moderne prevăzute cu încălzire centrală. Pentru producerea covoarelor, de exemplu se utilizează în măsură din ce în ce mai mare fibrele chimice mai ales poliamidice. Datorită caracteristicilor lor fizice și structurii chimice, fibrele textile și în special cele chimice au tendința de a se încărca cu electricitate statică.

Din punct de vedere al psihologiei îmbrăcămintei, încărcarea electrostatică ar trebui privită sub două aspecte : dacă încărcarea electrostatică a materialelor textile are urmări dăunătoare în timpul folosirii practice și ce acțiune calmantă a durerilor reumatice au fibrele cu un grad înalt de încărcare electrostatică.

Din punct de vedere electric corpul omenesc este un bun conducător, el va prelua și acumula sarcini electrice numai atunci cînd este izolat.

V.1. Caracteristicile electrice ale fibrelor chimice

Proprietățile electrice ale fibrelor chimice nu sînt cunoscute în suficientă măsură, ceea ce nu a permis rezolvarea definitivă a unei serii de probleme cum ar fi :

— impiedicarea electrizării fibrelor în fazele de prelucrare textilă și utilizare practică ;

— crearea unor materiale cu proprietăți electrice bine determinate (materiale bune conducătoare sau dielectrice) ;

— elaborarea proceselor tehnologice electroionice (electrofilare și cardare, vopsire electrostatică, uscare cu curenți de înaltă frecvență) etc. ;

— elaborarea metodelor și aparatelor bazate pe corelația dintre proprietățile electrice și alte proprietăți ale materialelor textile.

Proprietățile electrice sînt determinate în mare parte de tipul și modul de prelucrare a materialului fibros, de produsele auxiliare și de condițiile climatice. Dintre proprietățile electrice, un interes deosebit pentru practică îl prezintă proprietățile electrostatice. Într-o serie de țări, au fost elaborate diferite metode de apreciere a acestor proprietăți obținîndu-se și valori comparative pentru diferite condiții de analiză. În tabelul V.1 sînt redate

o serie de valori ale rezistenţei de suprafaţă măsurate cu un sistem de electrozi.

Rezistenţa de suprafaţă este un indicator pentru încărcarea electrostatică a materialelor din fibre chimice. S-a demonstrat că fenomenele de încărcare electrostatică nu apar atunci cînd rezistenţa de suprafaţă este mai mică decît 10^{10} Ω. În cazul unei umidităţi relativ reduse a aerului, toate materialele textile de circulaţie mare, spălate, se încarcă cu electricitate statică.

TABELUL V.1

Rezistenţa de suprafaţă a diferitelor materiale textile, în Ω

Materialul	Umiditatea relativă, în %			
	30		60	
	spălat	tratat	spălat	tratat
Bumbac	10^{12}	10^{10}–10^{11}	10^{10}–10^{12}	10^{8}–10^{10}
Lînă	10^{12}	10^{11}	10^{11}	10^{9}–10^{10}
Poliester	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{9}–10^{11}
Poliamidă	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{9}–10^{12}
Poliacrilonitril	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{9}–10^{12}

Prin tratarea cu produse adecvate există posibilitatea de a coborî considerabil această încărcare în cazul bumbacului, celelalte materiale textile (inclusiv lîna) continuînd să se încarce cu electricitate statică. În cazul unei umidităţi relative a aerului, mai ridicate, toate produsele din fibre chimice se încarcă mai puţin cu electricitate statică.

În ultimii ani au fost realizate aparate şi s-au elaborat metode pentru aprecierea proprietăţilor electrostatice ale fibrelor chimice şi ale firelor şi ţesăturilor din aceste fibre. Indicatorul principal care caracterizează proprietăţile electrostatice ale materialului fibros este rezistenţa electrică specifică (de volum sau suprafaţă). Un aparat elaborat în U.R.S.S., constînd în principal din trei electrozi, permite să se determine rezistenţa electrică în limite largi de la 10^{8}—10^{17} Ω. Traductorul realizează un contact perfect între electrozii de formă rotundă şi material, servind în acelaşi timp la măsurarea directă a distanţei dintre electrozi. Valoarea se poate citi pe un contor care are o scală de 5 mm cu gradaţii de 0,01 mm. Sistemul cu trei electrozi permite să se măsoare separat atît rezistenţa de suprafaţă cît şi cea de volum şi asigură în acelaşi timp crearea unui cîmp electric omogen.

Rezistenţa electrică specifică de volum se calculează după formula :

$$\rho_v = \frac{4R_v m^2}{\pi D \gamma^2 h^3 f_0} \quad [\Omega \cdot \mathrm{cm}] \tag{V.1}$$

în care :

R_v este rezistenţa electrică dintre electrozii de măsurare, în Ω ;
D — diametrul electrodului de măsurare, în cm ;
h — distanţa dintre electrozii de măsurare, după indicaţiile micrometrului, în mm ;

m — masa obiectului supus analizei, în g ;
γ — densitatea materialului fibros, în g/cm^3 ;
f_0 — constantă = 0,2.

Rezistenţa electrică specifică de suprafaţă a fibrei ρ_s se determină după formula :

$$\rho_s = KR_s\,[\Omega] \tag{V.2}$$

unde :

K este o constantă funcţie de dimensiunile electrozilor traductorului ;
R_s — rezistenţa de suprafaţă a fibrei, în Ω ;

Pentru aprecierea proprietăţilor electrostatice ale firului se folosesc în prezent doi indicatori principali : rezistenţa electrică şi densitatea liniară a sarcinilor electrice.

Rezistenţa electrică specifică de suprafaţă a firului se determină după formula :

$$\rho_s' = 0{,}01R_s'\sqrt{\frac{nT}{\gamma}}\quad [\Omega \cdot \mathrm{cm}] \tag{V.3}$$

în care :

R_s' este rezistenţa de suprafaţă a firului, în Ω ;
n — numărul de filamente din care este format firul ;
T — fineţea firului, în tex ;
γ — densitatea firului, în g/cm^3.

Rezistenţa electrică specifică de volum a firului se calculează după relaţia :

$$\rho_v' = R_v'\frac{s}{l}\quad [\Omega \cdot \mathrm{cm}] \tag{V.4}$$

unde :

R_v' este rezistenţa de volum a firului simplu cu lungimea l, în ohmi ;
s — suprafaţa secţiunii transversale a firului, în cm^2 ;
l — lungimea porţiunii de fir supuse analizei, în cm.

Pentru determinarea densităţii liniare a sarcinilor pe fir se poate folosi aparatul PEN-2 elaborat în U.R.S.S. care permite obţinerea aprecierii integrale şi diferenţiale a acestei mărimi.

Sarcina electrică pe fir ia naştere prin frecare de role. Traductorul diferenţial care funcţionează pe principiul unui generator electrostatic, permite măsurarea continuă a distribuţiei densităţii sarcinilor pe lungimea firului. Traductorul integrator este executat sub forma unei capacităţi Faraday conectată la un voltmetru electrostatic.

Rolele pot fi executate din diverse materiale şi se montează la înălţimi diferite. Se poate schimba viteza liniară a firului (100—1 000 m/min), tensiunea acestuia şi mărirea alunecării rolelor.

Proprietăţile electrostatice ale ţesăturilor se caracterizează de asemenea, prin doi indicatori principali : rezistenţa electrică şi densitatea de suprafaţă a sarcinilor electrice.

Pentru aprecierea proprietăţilor de utilizare practică a ţesăturii finite din punct de vedere al încărcării cu electricitate statică se poate aplica metoda electroadeziunii, care constă în determinarea duratei desprinderii unei ţesături încărcate cu electricitate statică de o placă metalică legată la pămînt, ce reproduce conductibilitatea corpului omenesc.

O altă metodă constă în măsurarea tensiunilor în vederea determinării conductibilităţii ţesăturilor ce conţin fibre din oţel inoxidabil (Nirosta). Se procedează în modul următor : determinările se fac la 20% umiditate relativă a aerului şi 21 °C. Persoana respectivă scoate obiectul de îmbrăcăminte evitînd mişcări inutile, îl pune pe podea şi atinge un contact conectat la un electrometru. S-a constatat că încărcarea cu electricitate statică a unui covor depinde în mare măsură de natura pardoselii şi de încălţămintea şi îmbrăcămintea persoanelor care păşesc pe el. De aceea este necesar să se poată măsura încărcarea electrostatică a covoarelor în timpul folosirii. Metoda de măsurare trebuie să îndeplinească următoarele condiţii : să fie independentă de influenţe subiective şi să dispună de un aparat mobil şi uşor transportabil.

Este cunoscută o metodă de determinare a încărcării electrostatice a covorului în care persoana care efectuează analiza păşeşte peste covorul respectiv, avînd în mînă un conductor conectat la un voltmetru. În cameră se menţine o umiditate relativă a aerului de 20% şi o temperatură de 21 °C. Pentru analiză se folosesc tălpi din piele naturală, piele artificială şi vinilin. Materialul din care este confecţionată talpa pantofilor joacă un rol deosebit de important.

O altă metodă pentru determinarea capacităţii covorului de a se încărca cu electricitate statică este aceea în care se calcă pe covor, iar apoi se atinge un obiect metalic legat la pămînt ; în acest fel avînd loc o scurgere a sarcinilor electrice care poate fi resimţită ca un şoc, diferit în funcţie de sensibilitatea persoanei respective, de încălţămintea pe care o poartă, de numărul de paşi parcurşi etc.

În figurile V.1 şi V.2 sînt redate curbele de descărcare obţinute în coordonate logaritmice simple şi în coordonate bilogaritmice pentru un covor tufted. Pe ordonată este reprezentată intensitatea cîmpului electric, iar pe abscisă, timpul [17].

După cum reiese din fig. V.1, curba reprezentată în coordonate logaritmice simple este destul de accentuată, neliniaritatea demonstrînd că modelul simplificat ales nu reflectă condiţiile reale. Covorul are rolul unui izolator a cărui conductibilitate depinde de tensiunea aplicată. Capacitatea formată între suprafaţa covorului şi intensimetru depinde, de asemenea, de tensiune.

Trebuie menţionat că măsurarea intensităţii cîmpului nu poate începe imediat după operaţia de frecare ci după circa 6—8 s, cît durează schim-

barea capului de frecare cu capul de măsurare. S-ar putea stabili $t_G = 10$ s. Terminarea măsurării se stabilește în momentul cînd intensitatea cîmpului este inferioară cîmpului limită $E_G = 1{,}0$ KV m^{-1}. Uneori durata măsurării ajunge pînă la o oră.

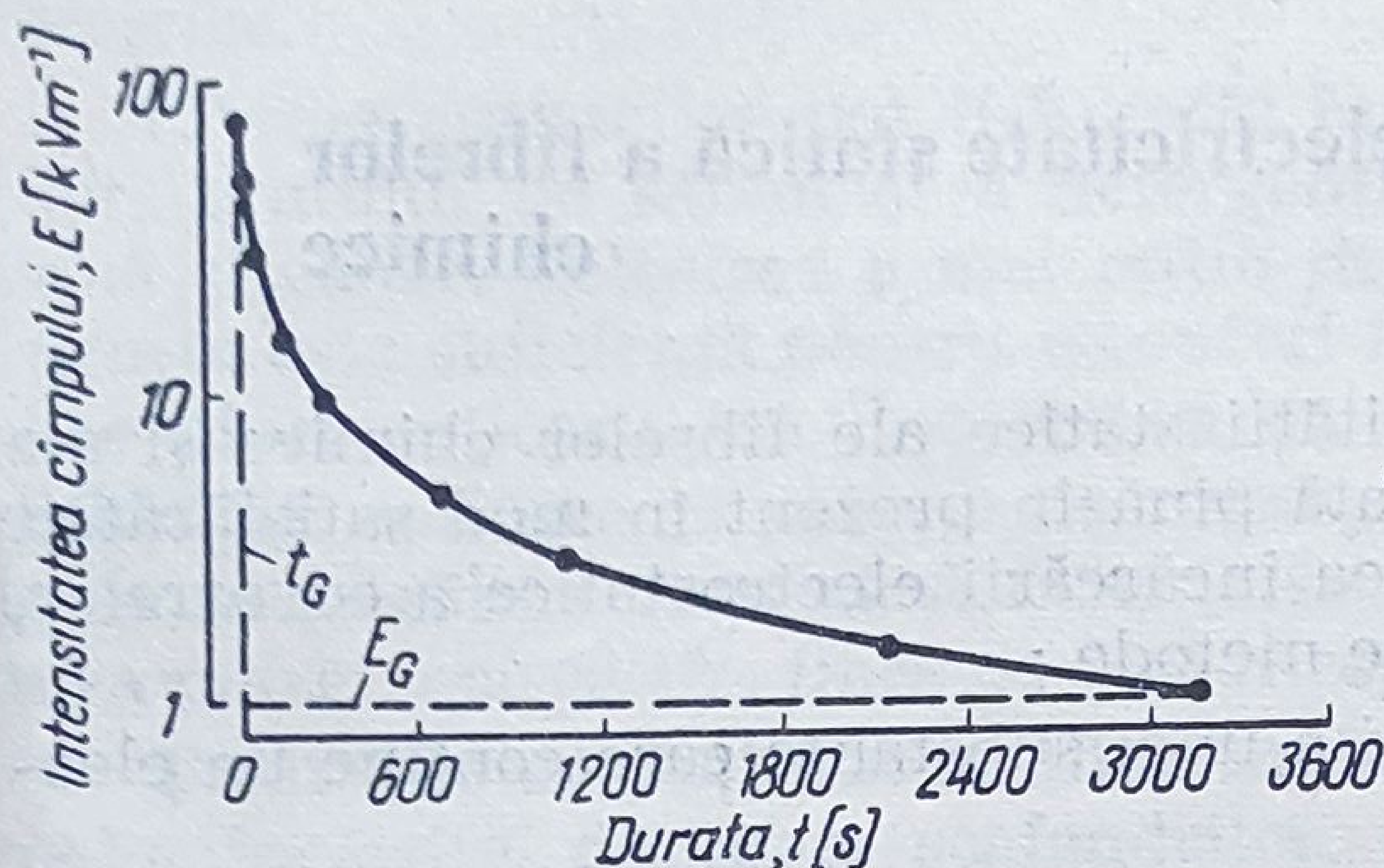


Fig. V.1. Curba de descărcare a unui covor tufted în sistem logaritmic simplu: E — intensitatea cîmpului; t — durata descărcării; E_G — cîmpul limită; t_G — timpul limită.

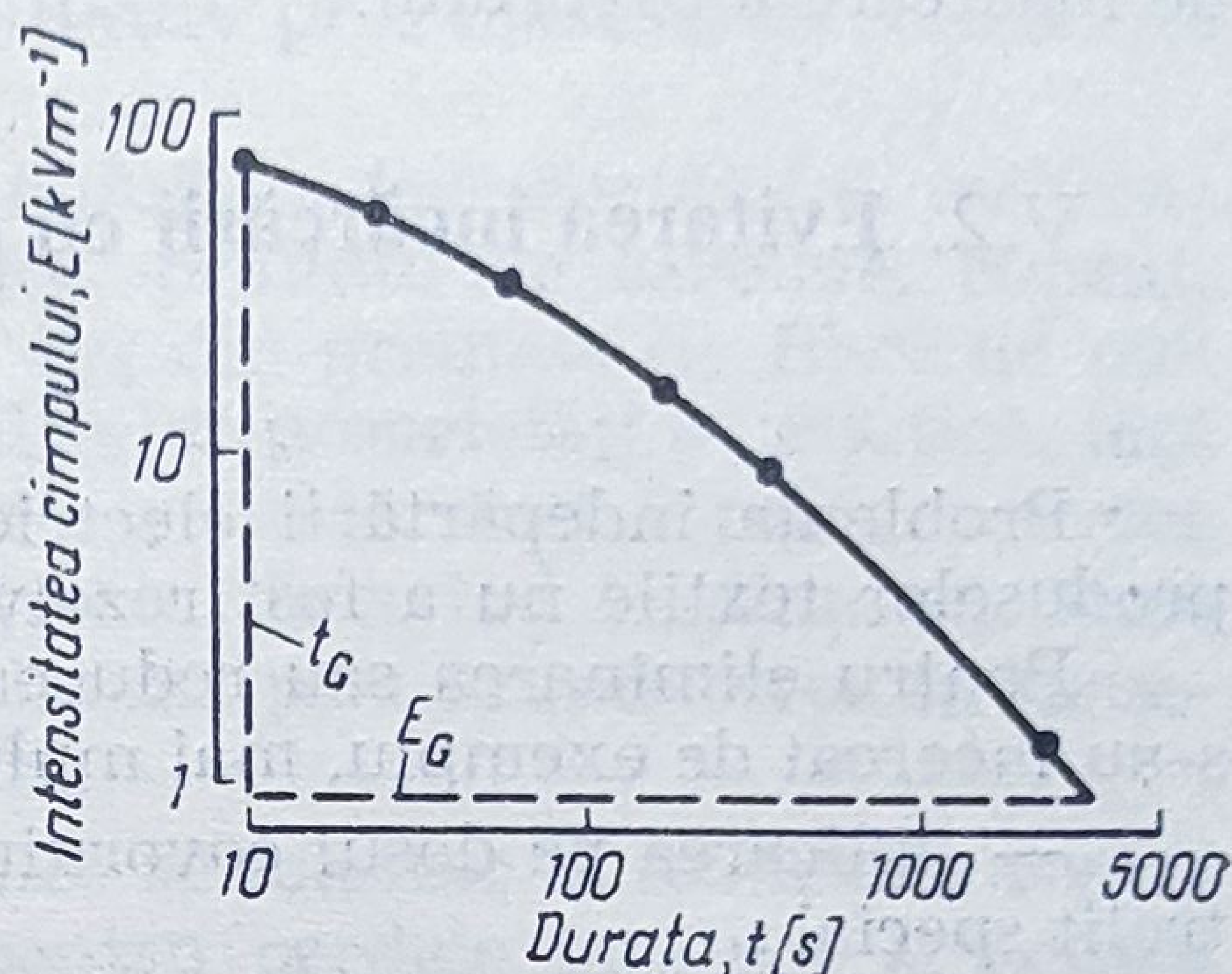


Fig. V.2. Curba de descărcare a unui covor tufted în sistem bilogaritmic (aceiași indici ca în fig. V.1.).

Aria de sub curba de descărcare din fig. V.2 este limitată de coordonatele $t_G = 10$ s și $E_G = 1{,}0$ KV m^{-1} și poartă numele de aria de măsurare, putînd fi o măsură a capacității de încărcare cu electricitate statică a covorului.

Pentru a determina corelația dintre indicele de încărcare și senzația subiectivă de șoc, s-au efectuat măsurători într-o serie de birouri unde se foloseau mochete tufted grele din naylon. În aceste birouri lucrau 50 de persoane dintre care 26 erau femei. S-a constatat că 60% din personal reclama descărcările electrice frecvente, 30% observau aceste descărcări numai întîmplător, iar 10% nu le observau deloc. Condițiile climatice în aceste birouri erau următoarele: 43—46% umiditate relativă a aerului, temperatura 22—23 °C.

În urma măsurătorilor s-au obținut indici de încărcare de 0,48—0,51 în locurile mai frecventate și 0,46—0,48 în locurile mai puțin frecventate. După pulverizarea pe mochetă a unui produs antistatic, timp de circa 3 luni nu au mai avut loc descărcări electrice, după care 26% din personal a resimțit din nou descărcările. S-a ajuns la concluzia că, la un indice de încărcare de 0,46 un număr mare de persoane resimte neplăcut descărcările electrostatice, se întîlnesc rar persoane sensibile la un indice de încărcare de 0,35—0,45, iar sub 0,35 acest fenomen nu mai deranjează. Încercările efectuate și pe alte tipuri de covoare au demonstrat că valoarea limită admisibilă a indicelui de încărcare este 0,4, totodată s-a demonstrat că indicele de încărcare determină corelația dintre capacitatea de încărcare a covoarelor și senzația subiectivă de șoc. Pornind de la această constatare

s-au putut stabili o serie de elemente care influenţează încărcarea cu electricitate statică a covoarelor [18].

Prin adăugarea într-un amestec cu fibre poliamidice a fibrelor de oţel (0,2—1,0%) se poate obţine de asemenea o reducere sensibilă a capacităţii de încărcare a covorului.

V.2. Evitarea încărcării cu electricitate statică a fibrelor chimice

Problema îndepărtării electricităţii statice ale fibrelor chimice şi ale produselor textile nu a fost rezolvată pînă în prezent în mod satisfăcător.

Pentru eliminarea sau reducerea încărcării electrostatice a covoarelor, s-au încercat de exemplu, mai multe metode :

— aplicarea pe dosul covorului a unei substanţe care conţine un electrolit special ;

— folosirea în amestec a fibrelor cu conductibilitate electrică bună (fibre de oţel sau fibre textile metalizate) ;

— folosirea produselor de antistatizare ;

— tratarea covoarelor cu un produs de antistatizare prin pulverizare ;

— mărirea umidităţii relative a aerului înconjurător.

Tratarea articolelor textile se bazează în principal pe produsele chimice care favorizează absorbirea umidităţii din atmosferă. Aceste tratamente nu au soluţionat însă problema pe de o parte din cauza stabilităţii lor reduse, iar pe de altă parte deoarece în cazul unei umidităţi relative a aerului foarte scăzute ele nu mai sînt eficace.

Cercetările numeroase efectuate în vederea găsirii modalităţilor de evitare a încărcării electrostatice s-au axat pe mai multe direcţii, începînd cu modificarea suprafeţei fibrelor chimice în scopul reducerii rezistenţei electrice, pînă la folosirea în amestec a unui component cu hidroscopicitate mare.

În ceea ce priveşte agenţii antistatici controlul eficacităţii lor se bazează pe determinarea vitezei de formare a sarcinilor electrice pe o fîşie tratată cu produsul care se analizează. Încărcarea cu electricitate se produce cu ajutorul unei perechi de cilindri de oţel cu suprafaţa cromată care trage fîşia de material de pe un cilindru şi-l introduce într-o cuşcă Faraday, unde este măsurată viteza cu care densitatea sarcinilor (măsurată pe fîşie la o viteză de desfăşurare de 300 cm/s) se reduce la o zecime din valoarea sa iniţială. Valoarea obţinută este un indicator al efectului antistatic. Elaborarea unei metode corespunzătoare de control al agenţilor de antistatizare este absolut necesară pentru utilizarea produselor textile. Metoda se bazează pe măsurarea rezistenţei electrice în diferite faze de prelucrare a materialelor fibroase. Rezistenţa electrică constituie o măsură directă a prezenţei şi efectului unei sarcini electrice, produse pe un dielectric prin

frecare sau prin întreruperea contactului. Metoda a permis să se aprecieze comportarea electrostatică a fibrelor în prelucrare, de exemplu în filatură. S-a demonstrat că agenţii antistatici formează pe suprafaţa fibrei o peliculă continuă bună conducătoare de electricitate care favorizează descărcarea şi a cărui efect poate fi evaluat cantitativ prin măsurarea rezistenţei electrice.

Fibrele antistatice pot fi folosite în industria farmaceutică a coloranţilor, prafului de săpun şi a detergenţilor, prafului de cărbune, ciment, făină şi zahăr. Folosirea a mai puţin de 4% din greutate de fibre de oţel Nirosta este suficientă pentru a conferi filtrelor proprietăţi antistatice, fără a le afecta eficacitatea. Încărcarea cu electricitate statică poate provoca dificultăţi serioase la presele de călcat, ţesăturile avînd tendinţa să adere la pînza de călcat. Această deficienţă se elimină prin introducerea în structura pînzei a circa 1% fibre de oţel Nirosta.

Ţesăturile cu conţinut de fibre metalice se folosesc la realizarea costumelor încălzite, destinate scafandrilor, pentru perdele încălzite şi pentru tapiţeria încălzită a vehiculelor [19].

Un interes deosebit îl prezintă noile ţesături antistatice din Japonia rezistente la praf, bune conducătoare de electricitate. Această fibră se poate folosi cu deosebire la fabricarea mecanismelor de precizie unde particolele de praf şi încărcarea cu electricitatea statică pot provoca pagube însemnate.

Posibilităţile de ameliorare a comportamentului electrostatic al textilelor chimice sînt diverse. Esenţial este ca aceste ameliorări să nu antreneze diminuarea unor proprietăţi cum sînt : întreţinerea uşoară şi spălarea sau să nu mărească posibilitatea de murdărie [20].

VI. Bazele teoretice ale formării fibrelor chimice

VI.1. Metode de formare

Formarea fibrelor chimice are loc în procesul de filare.

Filarea se numeşte procesul de obţinere a fibrelor din soluţia sau topitura de polimeri trecută prin orificiile filierei şi este unul din stadiile cele mai importante ale procesului tehnologic de obţinere a fibrelor chimice. Prin schimbarea condiţiilor de formare se poate modifica în limite foarte largi structura fibrei şi proprietăţile mecanice.

În condiţii industriale, fibrele chimice se obţin prin două procedee de filare din soluţii sau din topitură [21].

VI.1.1. *Filarea din soluție*

Această metodă de filare se utilizează la fibrele artificiale și la fibrele sintetice din polimeri și copolimeri ai acrilonitrilului, alcoolului polivinilic, policlorura de vinil, perclorvinil. Prin această metodă actualmente se produc circa 70—80% din fibrele chimice. Se deosebesc două procedee de filare a fibrelor din soluție, *uscat* și *umed*.

La filarea uscată a fibrelor, acestea se obțin în urma evaporării la temperatura înaltă a solvenților organici din soluțiile care trec prin ochiurile filierei ; prin aceasta compoziția chimică a polimerului nu se schimbă.

La filarea umedă fibra se formează ca urmare a interacțiunii soluției cu substanțele care intră în compoziția băii de precipitare. În momentul formării fibrei, prin acest procedeu, au loc procese fizico-chimice (precipitarea polimerului sub formă de fibre) și în unele cazuri procese chimice care conduc la schimbarea compoziției polimerului inițial. Compoziția băii de filare depinde de compoziția soluției de filare.

Este indicat ca prin procedeul uscat să se prelucreze soluții de polimer în solvenți organici cu punct de fierbere scăzut. Totuși s-au dezvoltat și procedee industriale de filare a fibrelor din soluții de polimeri în solvenți organici cu o temperatură de fierbere relativ mare (120—153 °C) ca de exemplu poliacrilonitril în dimetilformamidă.

Procedeul uscat de formare al fibrelor are următoarele avantaje față de cel umed :

— la formarea fibrelor prin procedeul uscat se folosește o soluție de filare mult mai vîscoasă și mai concentrată ; concentrația polimerului în soluție fiind de 1,5—2 ori mai mare decît în procedeul umed. În final, crește productivitatea instalației folosită pentru prepararea soluției de filare ;

— datorită conținutului crescut de polimer în soluție pot fi folosite viteze mai mari de filare decît în cazul procedeului umed. Factorul principal care condiționează creșterea vitezei de formare la procedeul umed este rezistența hidraulică a băii de precipitare și rezistența firului umed care iese din baie care la procedeul uscat lipsește. La formarea fibrei prin procedeul uscat, viteza este de 5—10 ori mai mare decît la procedeul umed, ceea ce crește productivitatea instalațiilor de filare și micșorează suprafața necesară pentru secție ;

— nu este necesară o uscare ulterioară a fibrei.

Inconvenientul procedeului uscat este înălțimea mare a mașinilor de filat. Dacă mașinile folosite la formarea fibrelor în procedeul umed au o înălțime de 1,5—2 m, înălțimea mașinilor de filat uscat atinge 5—7 m.

Procedeul umed prezintă ca avantaj productivitatea ridicată în raport cu costurile de investiție, deci indicatori tehnico-economici mai favorabili decît procedeul uscat.

Procedeul umed a permis folosirea unui număr mai mare de solvenți, după posibilitățile diferiților producători și mai multe variante în formarea fibrei.

În cazurile cînd odată cu precipitarea polimerului din soluție decurg și reacții chimice, procesul de formare al fibrei se poate efectua prin procedeele cu o baie sau cu două băi.

Procedeul cu două băi este acela în care procesele fizico-chimice și chimice decurg în mod separat.

În prima baie se produce precipitarea polimerului din soluție, iar în a doua, schimbarea chimică a compoziției. La formarea fibrei prin procedeul cu o singură baie, procesele chimice și fizico-chimice decurg în același timp într-o singură baie.

VI.1.2. *Filarea din topitură*

Aceasta se aplică polimerilor care se topesc și trec într-o stare de curgere fără descompunere. Acestor combinații aparțin heterociclurile (poliamidele și poliesterii) și cîteva cicluri carbocatenare (poliolefinele).

În comparație cu filarea fibrelor din soluție, metoda obținerii din topitură are următoarele avantaje :

a. din procesul tehnologic se exclud toate operațiile legate de obținerea soluțiilor de filare (solvire, filtrarea și îndepărtarea aerului din soluție) ;

b. se înlătură necesitatea reținerii solventului sau regenerării componenților băii de precipitare ;

c. procesul de formare se intensifică de 3—10 ori.

Dintre dezavantajele metodei formării fibrei din topitură în comparație cu formarea din soluție se pot cita :

a. complexitatea aparaturii ca urmare a conducerii procesului de filare la temperaturi înalte (240—290 °C), deoarece temperatura trebuie menținută cu o precizie de ±1 °C ;

b. necesitatea formării fibrei într-un curent de gaz inert (azot) lipsit de oxigen, pentru a se evita oxidarea și destrucția parțială a polimerului la temperaturi înalte.

VI.1.3. *Formarea din materiale termoplastice înmuiate*

Procedeul se aplică polimerilor carbocatenari care nu se topesc fără descompunere și pentru care pînă în prezent nu au fost găsiți solvenți adecvați care formează soluții concentrate, ca de exemplu : policlorura de viniliden, copolimerul clorură de vinil-clorură de viniliden.

În concluzie, industrial fibrele chimice se obţin în prezent prin rumătoarele metode :

— din soluţii de polimer prin procedeul umed sau uscat ;
— din suspensii apoase de polimer ;
— din topitură sau polimeri înmuiaţi ;
— în procesul sintezei polimerului (la limita separării fazelor).

Procedeul formării principalelor tipuri de fibre chimice şi cîţiva parametri (viteză şi temperatură) a procesului sînt prezentate în tabelul VI.1.

TABELUL VI.1

Procedee şi unii parametri ai procesului de formare a fibrelor chimice

Fibra	Procedeul de filare	Viteza, m/min	Temperatura, °C
Viscoză	Umed cu o baie sau două băi	60— 100	40— 50
Cuproamoniacale	Umed cu două băi	30— 60	30— 40
Acetat secundar	Umed cu o baie	30— 100	minus 20
	Uscat	200— 600	40— 60
Triacetat	Uscat	200— 600	50— 70
Proteice	Umed cu o baie	40— 60	20— 30
Clorurate	Umed	40— 60	20— 30
	Uscat	150— 200	50— 60
Poliacrilonitrilice	Umed	10— 40	40—100
	Uscat	50— 200	250—200
Polivinilalcoolice	Uscat	20— 40	20— 25
Polivinilidenclorurate	Din masa înmuiată	50— 100	150—170
Polivinilclorurate	Uscat	50— 100	30— 45
Poliamidice	Din topitură	500—1 000	250—270
Poliesterice	Din topitură	500—1 000	270—280
Polipropilenice	Din topitură	100— 500	240—280

VI.2. Elemente de lucru ale maşinilor de filat

Cu toate că procesele de formare ale fibrelor chimice de diferite tipuri se deosebesc între ele, maşinile de filat constau în principiu din aceleaşi subansamble şi elemente de lucru.

Dintre elementele de bază care se găsesc la maşinile actuale utilizate pentru formarea fibrelor chimice din soluţie sau din topitură se menţionează :

a. pompeta de filare, destinată transportului spre filtru a unei cantităţi constante de soluţie de filare sau topitură, în unitatea de timp ;

b. filtru lumînare în care se face o filtrare atentă a soluţiei de filare înaintea intrării sale în filieră (la formarea din soluţie) ;

c. filiera, la trecerea căreia se formează un fir subţire de soluţie de polimer sau topitură ;

d. dispozitivul de recepţie a firului obţinut (bobina, discul de filare şi centrifuga, cilindrii cu abur), care determină viteza de formare a fibrei.

Topitura vîscoasă este trecută la pompetă cu ajutorul şnecului. La formarea fibrei din soluţia de polimer, soluţia de filare este adusă la maşină printr-o conductă centrală, se distribuie cu pompetele şi se trece prin filtru şi filieră.

Firul care se formează este înfăşurat pe bobină, pe centrifugă sau printr-un sistem de role conice sau cilindri.

Dispunerea subansamblelor şi detaliilor pe maşina de filare se deosebeşte în funcţie de procedeul de formare a fibrei.

Formarea fibrei prin procedeul uscat se conduce întotdeauna de sus în jos. Partea de recepţionare a firelor la o maşină de filat pentru formarea fibrei prin metoda uscată este prezentată în fig. VI.1.

La formarea fibrei prin procedeul umed conducta şi pompetele în majoritatea cazurilor sînt dispuse în partea de jos a maşinii de filat. Firul iese din filieră trece într-o baie de precipitare unde se formează şi fibra.

Schema formării fibrei prin procedeul umed pe maşini de filare cu bobine şi centrifugale este prezentată în fig. VI.2 şi fig. VI.3.

La formarea fibrei prin procedeul umed pe bobine (fig. IV.2) firul care iese din baie se înfăşoară pe bobina *8* pe lungimea căreia ea se conduce cu un dispozitiv *9*. Într-o serie de cazuri înaintea recepţiei pe bobină firul trece peste două discuri *7* care se rotesc cu viteze diferite pentru a regla gradul de etirare al fibrei şi în acelaşi timp să se obţină fibre cu diferite proprietăţi mecanice.

La formarea fibrei pe maşina centrifugală, firul care părăseşte baia este preluat pe un disc *7* apoi cade vertical într-o pîlnie *8* care are rol de conducere a firului şi sub acţiunea forţei centrifuge se izbeşte de pereţii inelului centrifugal *9*.

Procedeul umed poate fi folosit şi pe maşinile care lucrează într-un proces continuu, la care se efectuează nu numai formarea fibrei dar şi alte operaţii. În acest caz, fibra care iese din baia de precipitare se prinde pe o rolă cu muchii sau pe cilindri cu abur cu axe neparalele. Maşinile folosite pentru formarea fibrei din topitură se deosebesc de maşinile pentru filarea din soluţie deşi principiile de funcţionare a acestor maşini sînt similare.

La formarea fibrei din topitură în majoritatea cazurilor deasupra fiecărui loc de filare este situat cîte un buncăr de topire *1* (fig. VI.4) în care se încarcă polimerul ce pătrunde în capul de filare *2* şi mai departe la aşa-numitul grătar de topire. Masa vîscoasă topită curge prin acest grătar într-o pompetă şi pătrunde în filiera *3*. Şuviţa care iese din filieră cade în cuva *4* unde se răceşte cu un curent de aer şi se coagulează. Fibra care se formează trece peste rolele *5* şi se înfăşoară pe bobina *6*.

Prin urmare schema de principiu de formare a fibrei din topitură este analoagă schemei de formare din soluţie prin procedeul uscat (de sus în jos) şi se deosebeşte în principal prin condiţiile de pătrundere a masei topite la filieră.

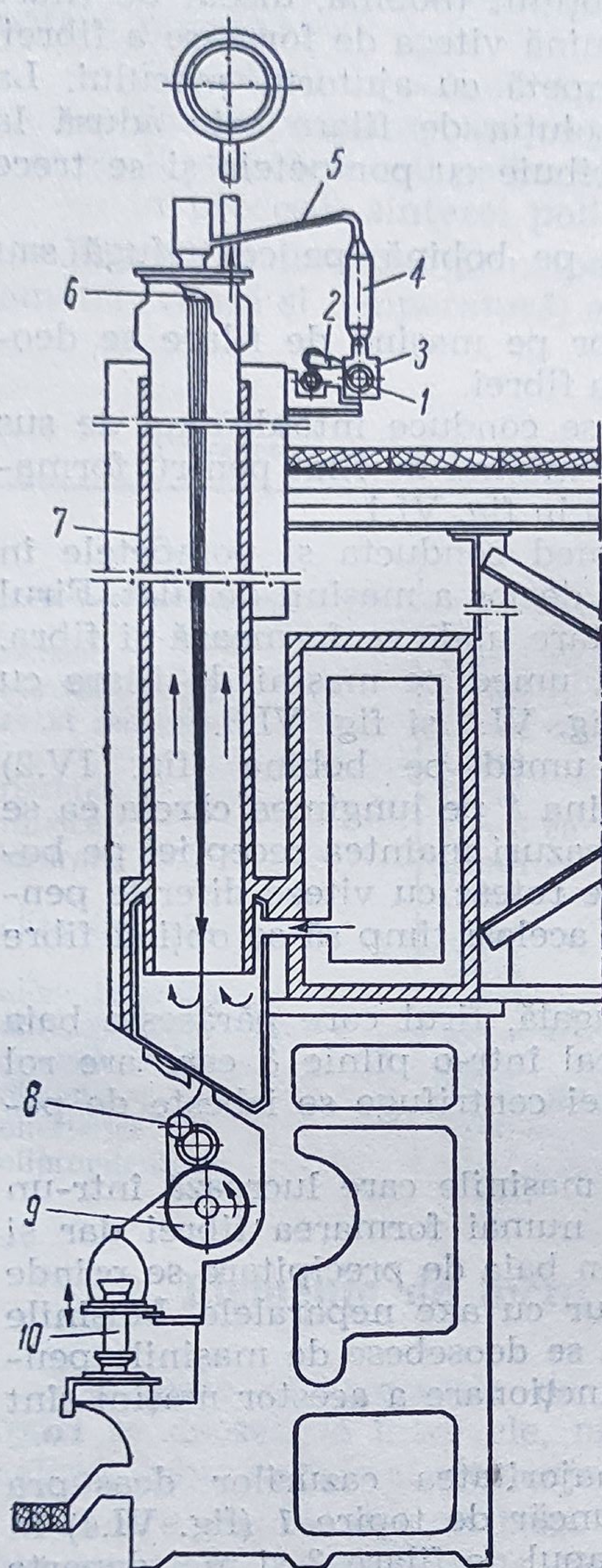


Fig. VI.1. Schema filării prin metoda uscată :

1 — conductă; *2* — pompetă; *3* — suport; *4* — filtru lumînare; *5* — pipă; *6* — filieră; *7* — cuvă; *8* — valţ uleiere; *9* — disc de filare; *10* — fus.

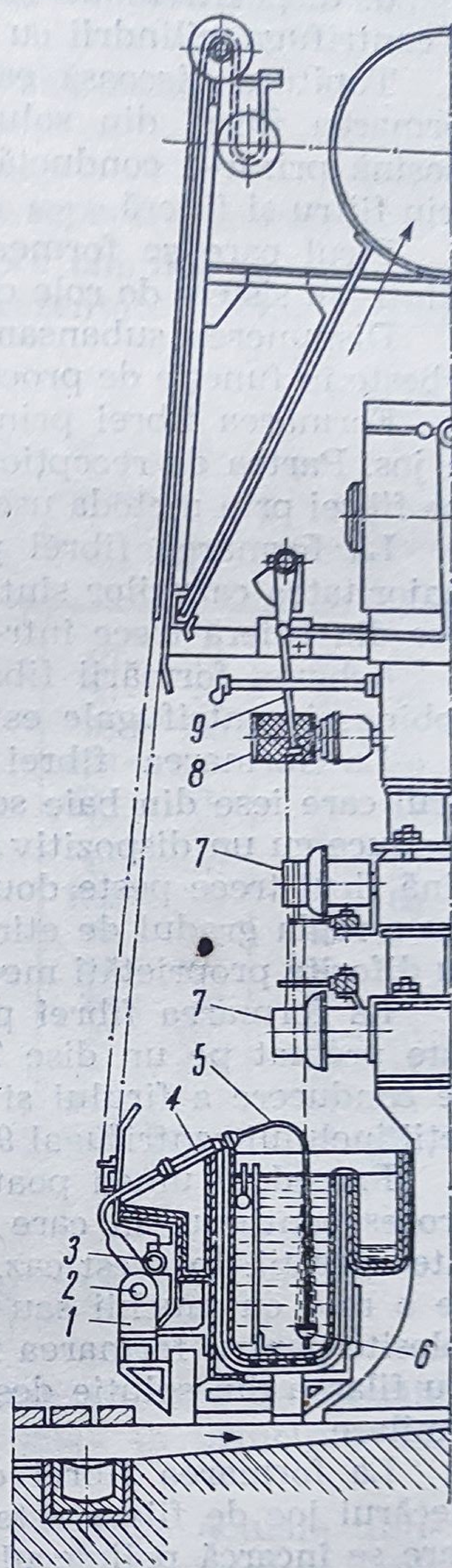


Fig. VI.2. Schema filării umede pe bobine :

1 — conducte; *2* — pompeta; *3* — tub de legătură; *4* — filtru lumînare; *5* — pipa; *6* — filieră; *7* — role de întindere; *8* — bobina; *9* — conducător de fir.

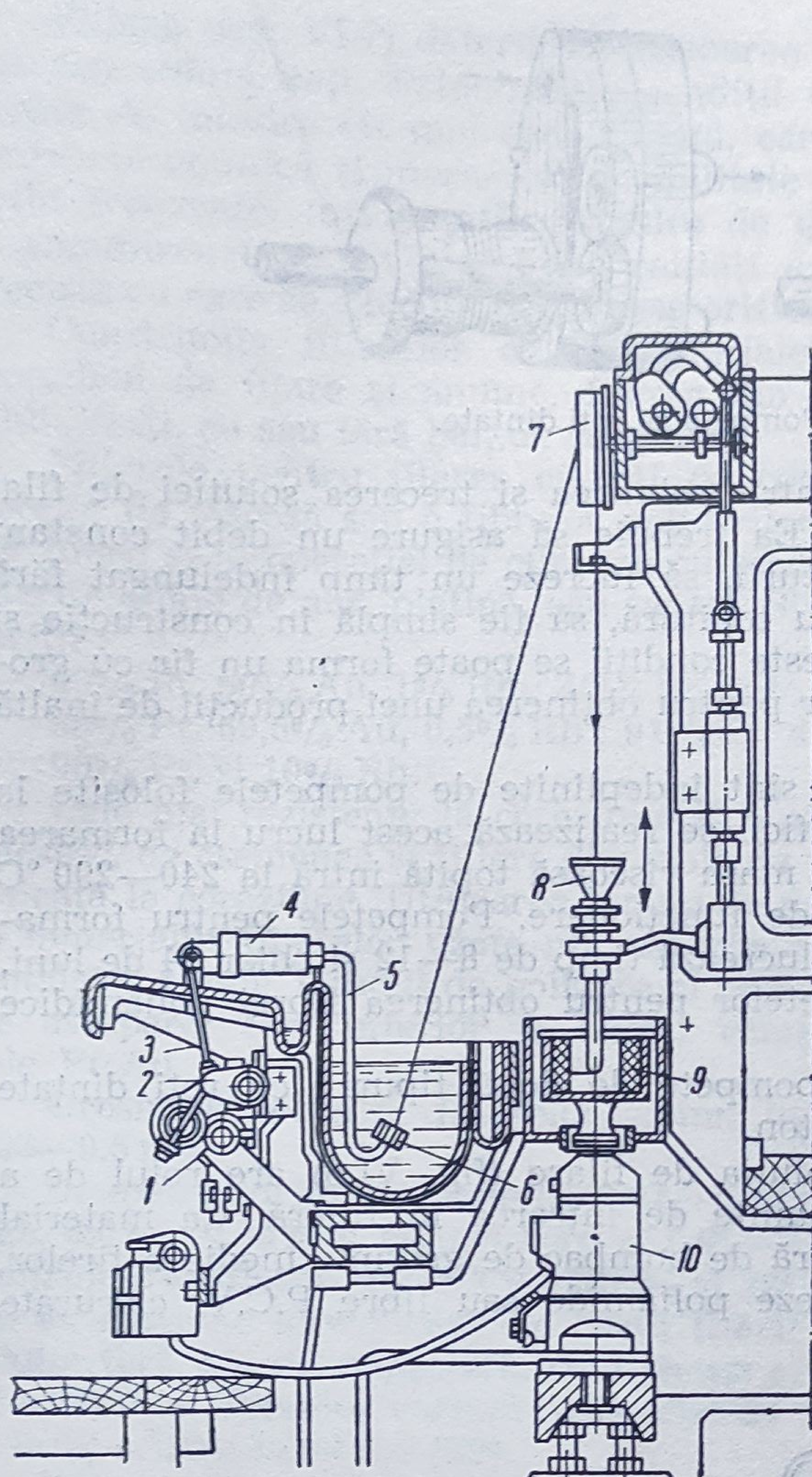


Fig. VI.3. Filarea umedă pe mașina centrifugală :
1 — conductă; *2* — pompetă; *3* — tub de legătură; *4* — filtru lumînare; *5* — pipă; *6* — filieră; *7* — disc; *8* — pîlnie; *9* — oală centrifugală; *10* — electromotorul centrifugii.

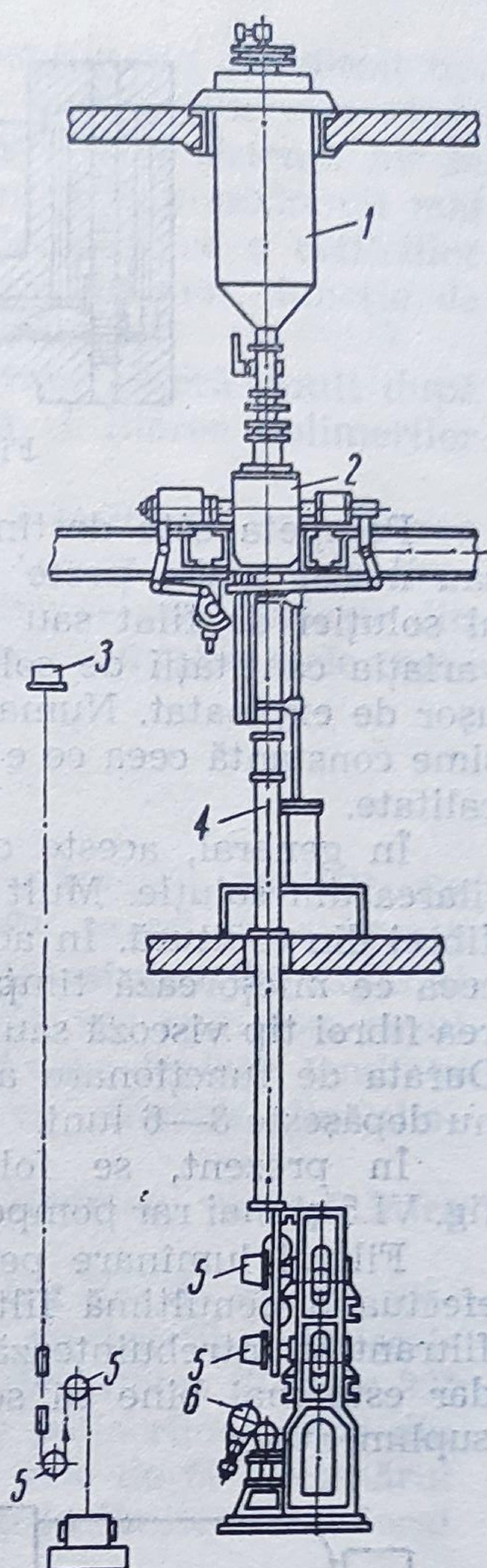


Fig. VI.4. Schema formării fibrelor din topitură :
1 — buncăr de topire; *2* — cap de filare; *3* — filieră; *4* — cuvă; *5* — rolă de filare; *6* — bobină.

În ultimul timp la formarea fibrelor sintetice masa topită după terminarea procesului de sinteză a polimerului se trece nemijlocit pe mașina de filare. La o asemenea schemă este exclus procesul repetat de topire a polimerului și prin urmare se simplifică mult construcția instalației de filare : lipsa buncărului și a grătarului de topire, micșorarea înălțimii mașinii. Cele mai importante organe ale mașinii de filare sînt : pompeta, filtrul lumînare și filiera.

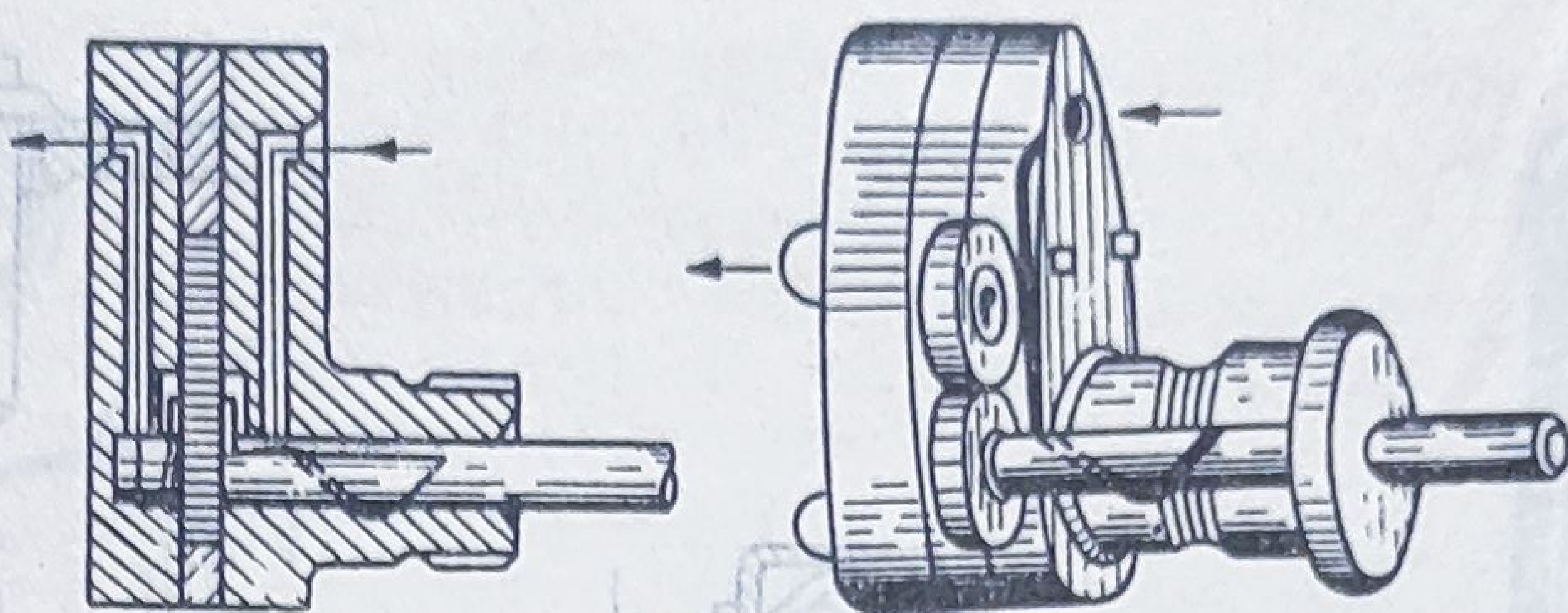


Fig. VI.5. Pompeta cu roți dințate.

Pompeta este destinată pentru primirea și trecerea soluției de filat sau masei topite peste filieră. Ea trebuie să asigure un debit constant al soluției de filat sau al topiturii, să lucreze un timp îndelungat fără variația cantității de soluție sau topitură, să fie simplă în construcție și ușor de exploatat. Numai în aceste condiții se poate forma un fir cu grosime constantă ceea ce e necesar pentru obținerea unei producții de înaltă calitate.

În general, aceste condiții sînt îndeplinite de pompetele folosite la filarea din soluție. Mult mai dificil se realizează acest lucru la formarea fibrei din topitură. În acest caz masa vîscoasă topită intră la 240—290 °C ceea ce micșorează timpul lor de funcționare. Pompetele pentru formarea fibrei tip viscoză sau acetat lucrează timp de 8—12 și chiar 24 de luni. Durata de funcționare a pompetelor pentru obținerea fibrei poliamidice nu depășește 3—6 luni.

În prezent, se folosesc pompete de două tipuri: cu roți dințate fig. VI.5 și mai rar pompe cu piston.

Filtrul lumînare pentru soluția de filare (fig. VI.6) are rolul de a efectua o penultimă filtrare înainte de intrarea în filieră. Ca material filtrant se întrebuințează țesătură de bumbac de grosime medie a firelor, dar este mai bine să se utilizeze poliamide sau fibre P.C.V. clorurate suplimentar.

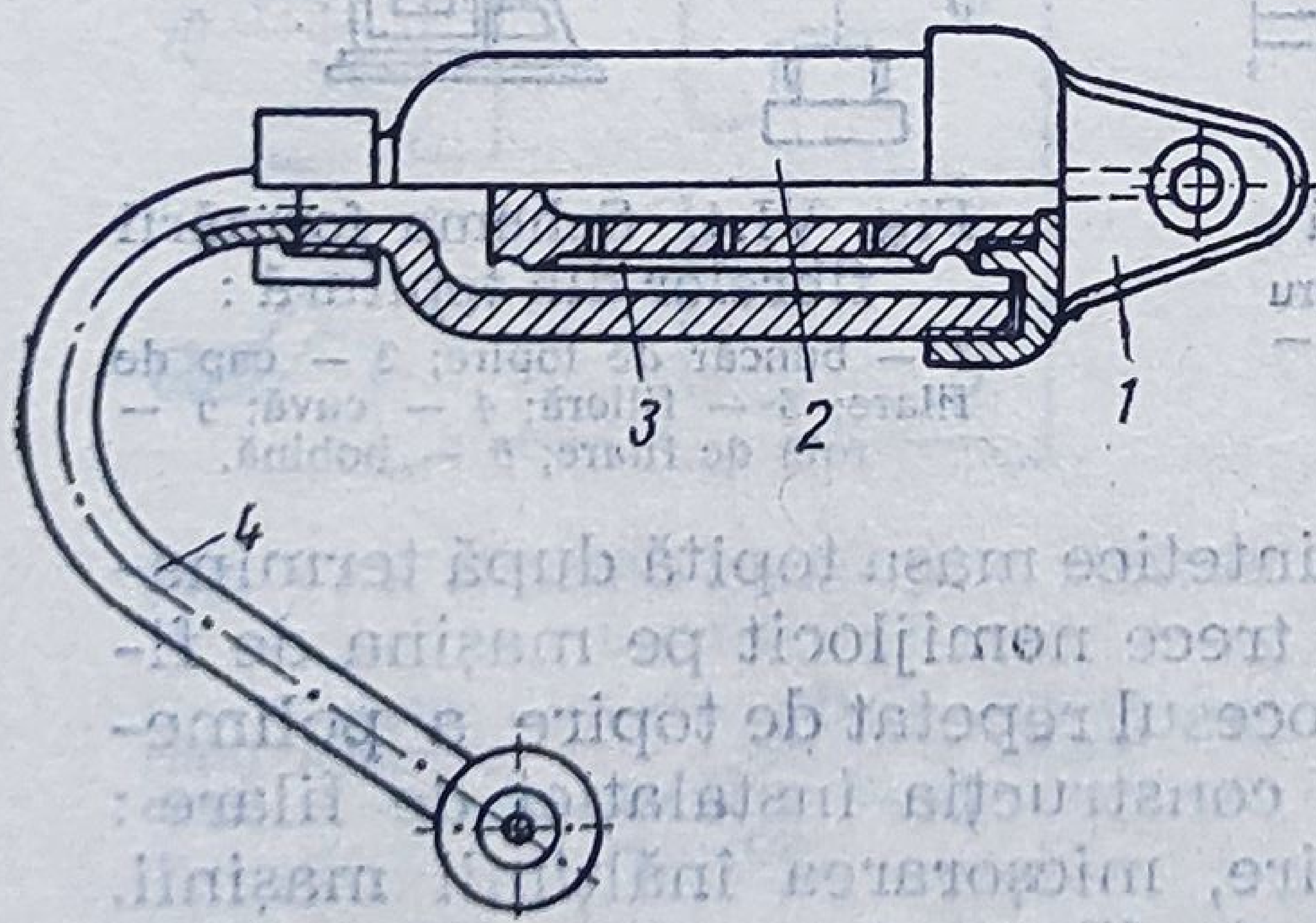


Fig. VI.6. Filtrul lumînare:
1 — cap; 2 — corp; 3 — lumînarea; 4 — lebăda.

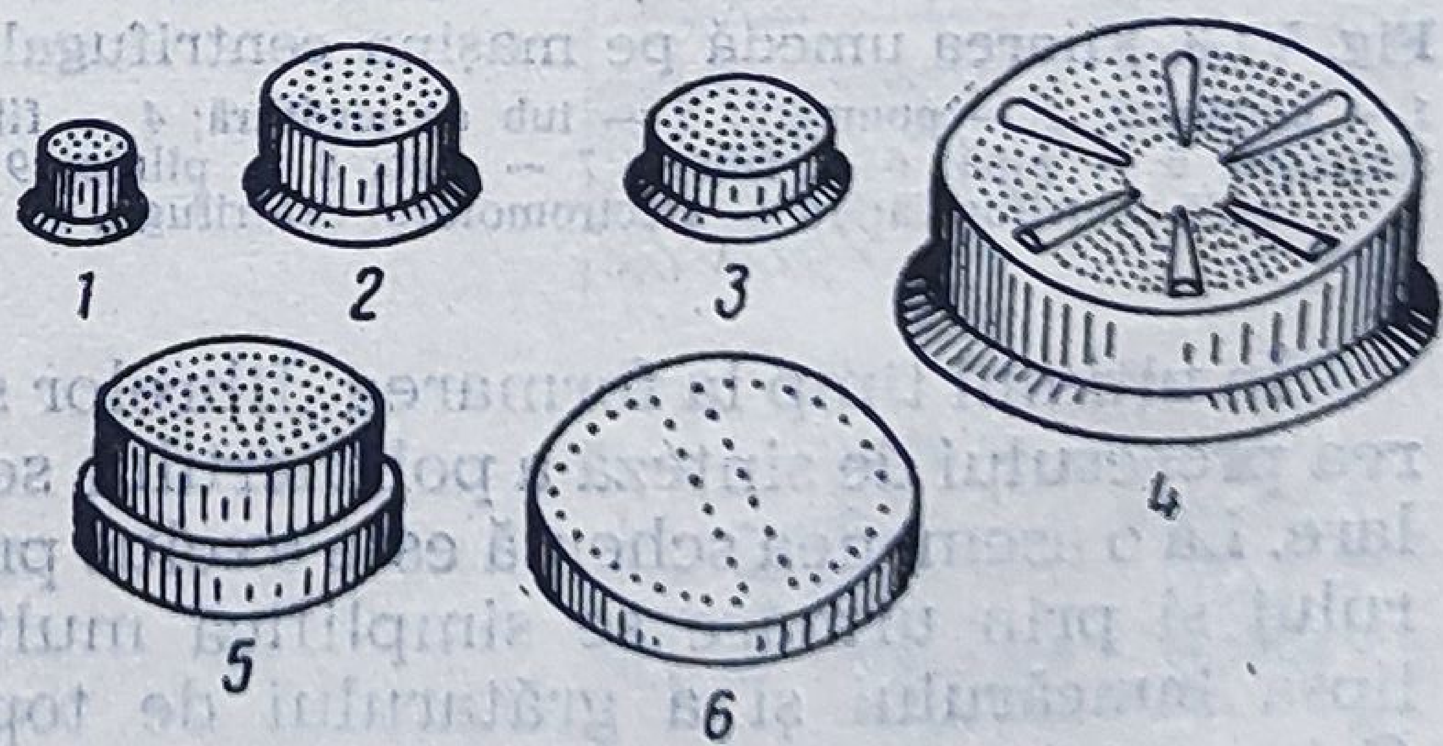


Fig. VI.7. Diferite tipuri de filiere.

Filiera (fig. VI.7) determină formarea filamentelor din polimerii topiţi sau solubilizaţi. Principalele condiţii care se impun filierelor sînt : durata de folosire cît mai îndelungată, care depinde de rezistenţa lor la coroziune chimică şi mecanică, posibilitate de filare cu schimbări cît mai puţin frecvente, influenţată mai ales de gradul de polizare a orificiilor şi asigurarea unei cît mai bune calităţi a firelor şi fibrelor, funcţie de precizia cu care se execută perforarea orificiilor.

Construcţia filierelor ca şi materialele utilizate diferă mult după procedeul de filare şi anume, filarea din topitură şi filarea polimerilor solubilizaţi, cu sau fără băi, de coagulare.

Filierele pentru filarea cu băi de coagulare folosite pentru filarea fibrelor de viscoză sau a fibrelor poliacrilonitrilice vin în contact, în timpul filării şi al operaţiei de curăţire cu medii agresive şi sînt fabricate din diferite aliaje de aur, platină, sau tantal. Sînt cunoscute următoarele compoziţii :

49% Pt, 50% Au, 1% Rh ; 40% Pt, 60% Au ;
30% Pt, 69,5% Au, 0,5% Rh ; 91% Pt, 9% Ir ;
90% Pt, şi 10% Rh.

Cele mai rezistente la coroziune sînt aliajele cu 90% Pt, 10% Rh. Se folosesc, de asemenea şi filiere din tablă de tantal 99% metal cu rezistenţă ridicată la coroziune. Utilizarea lor nu se dezvoltă totuşi datorită faptului că materialul filierelor uzate nu mai poate fi folosit, aşa cum este cazul metalelor nobile. Gradul de polizare al orificiilor, de care depinde tendinţa de astupare, este inferior la tantal comparativ cu filierele din aliajele Pt-Au.

Grosimea pereţilor filierelor, avînd formă de degetar, variază între 0,23—0,5 mm.

Diametrul orificiilor este de 0,07—0,12 mm pentru fire de mătase viscoză, 0,038—0,06 mm pentru cord şi 0,055—0,09 mm pentru fibre poliacrilonitrilice. Orificiile sînt 1/3 cilindrice şi 2/3 conice, conicitatea fiind de 22° sau cu secţiune hiperbolică. În cazul filării fibrelor poliacrilonitrilice din soluţie fără băi de coagulare, conicitatea orificiilor este de 60°. Numărul de orificii al filierelor variază în funcţie de necesităţi în limite foarte largi de la 12 orificii la 60 000 [22].

Filierele lucrează la presiuni de 5—20 at şi pentru a evita deformările, mai ales la filierele cu suprafaţă mare, peretele perforat are forma unei calote sferice, ele sînt prinse într-o montură specială inoxidabilă.

Filierele pentru filarea din topitură suportă presiuni de 50—300 at, temperaturi ridicate şi se fabrică din oţel inoxidabil. Oţelurile utilizate se împart în două grupe : oţeluri cu rezistenţă ridicată la coroziune, dar care nu se pot căli şi oţeluri care se pot căli dar au rezistenţă la coroziune mai redusă. Primele conţin 17,5—23% Cr, 2,25% Mo şi 11,5—25% Ni, cele din categoria a doua numai 17% Co şi 2% Ni, dar rezistenţa lor la tracţiune la cald (300 °C) este de 2,5 ori mai mare decît a oţelurilor mai puternic aliate.

Duritatea este de ordinul a 350—450 unităţi Vickers şi aceasta asigură rezistenţă îndelungată la uzură, mai ales pentru firele matizate. Orificiile

sînt perforate în plăci rotunde cu diametrul de 40—180 mm şi grosime de 10—45 mm sau dreptunghiular cu 60—150 mm lăţime, 60—450 mm lungime şi 20—30 mm grosime. Numărul de orificii variază între 10—1 000. Distanţa între orificii se menţine între 6—10 mm.

Diametrul orificiilor rotunde este de 0,2—0,5 mm. Se utilizează şi filierele care au orificiile cu secţiuni profilate, în special în formă de T sau Y.

După curăţire, orificiile sînt controlate cu stereomicroscopul reglat la măriri de 30—100 ori.

VI.3. Morfologia fibrelor şi cristalelor la formare

Fibrele naturale, au o suprastructură cristalină pentru a crea suficientă rezistenţă şi stabilitate, şi zone amorfe, pentru a realiza elasticitate şi flexibilitate. Structura cristalină a unei fibre celulozice naturale este orientată într-o anumită direcţie, depinzînd de scopul fibrilei. De aceea, s-au făcut numeroase încercări pentru a imita acest tip de suprastructură la fabricarea fibrelor chimice. Fibrele filate din topitură sau soluţie sînt compuse din lamele, care au distribuţie statistică a orientării lor, dacă sînt extraordinar de numeroase, adică dacă cresc cu o viteză apropiată de viteza de cristalizare maximă. Aceasta este de obicei cazul la filarea fibrelor, cînd fibrele cristalizează cu viteză redusă, cu nu număr de nuclee mult micşorat şi pot să apară sferulite. Efectul mărimii sferulitelor asupra friabilităţii polietilenelor liniare a fost studiat de Ohlberg, Roth şi Raff [23]. Tendinţa de friabilitate a crescut la sferulitele de dimensiuni mari. Aceste constatări sînt în concordanţă cu cele ale lui Beck şi Ledbetter [24] şi anume că rezistenţa la rupere a polipropilenelor creşte odată cu numărul de nuclee pe unitatea de volum. Un număr mare de nuclee împiedică însă creşterea unor sferulite mari. Cristalitele mici posedă un domeniu de mărime mai redus şi scade probabilitatea ruperii prin despicare, deoarece domeniile limită vor fi în general mai puternice cînd dimensiunea şi perfecţiunea cristalină a domeniilor sînt mai reduse. Ele pot fi etirate la rece mai uşor căci au un nivel general de cristalinitate mai mic, indicînd prin aceasta zone neorientate mai numeroase, în care trebuie să se producă o curgere plastică. În condiţiile tehnice de filare a fibrei, viteza de creştere este ridicată şi numărul de nuclee suficient de mare pentru a împiedica formarea unei suprastructuri sferulitice. În aceste condiţii, fibra policristalină se compune din lamele. Grosimea lor este prea limitată pentru a forma grupări suficient de mari, pe baza principiului de construcţie a unei fibre celulozice naturale. Este probabil că natura sintetizează aceste grupări cristaline formînd fibrele în timpul unei reacţii chimice, cu ajutorul unui mecanism de dublare a unei matrice. De aceea sinteza şi cristalizarea sînt sincronizate.

Această metodă perfectă nu poate fi aplicată pînă în prezent în practică. Mostrele de polimer cristalizate la presiune mare [25, 26] indică o metodă prin care pot fi crescute structuri de tip mănunchiuri alungite, în

loc de lamele cutate. Aceste cristalite sînt însă prea lungi și nu conțin porțiuni amorfe necesare pentru o fibră elastică. Singura soluție a problemei de a mări unitățile cristaline necutate, de tip mănunchi, este în momentul de față formarea fibrei prin etirare. În timpul procesului de filare din topitură, se aplică o etirare a fibrei formate atît la cald cît și la rece. Etirarea la cald este probabil metoda cea mai bună, dar ea împiedică cristalizarea completă căci viteza de cristalizare este prea redusă la temperaturi ridicate. Din această cauză o structură lamelară neorientată este în mod necesar predecesoarea structurii fibrilare ulterioară, etirată la rece.

De aceea, structura lamelară a polimerului neorientat are un rol important în procesul de deformare. Rezultă că fazele inițiale ale etirării constau în primul rînd din orientare, prin răsucirea și forfecarea lamelelor, însoțită în oarecare măsură de dezdoirea moleculelor [Kobayaschi și Geil]. Grupe de lamele oscilează ca unități către direcția de etirare și se produce o alunecare între lamele. Are loc o oarecare fibrilare și se pare că fibrilele se compun din molecule, din mai multe decît o singură lamelă. Cunoștințele noastre cu privire la formarea fibrilei sînt totuși foarte limitate însă, deși s-au făcut mari progrese în ultimii ani pentru elucidarea acestei probleme.

VI.3.1. *Factorii care influențează morfologia cristalului*

Mijlocul cel mai bun de a împiedica o suprastructură sferulitică nedorită este o creștere enormă a numărului de nuclee de la care pornește creșterea lamelelor. Aceasta se poate face în două moduri : prin *topire incompletă* și prin *nucleare heterogenă*. Viteza de nucleare a nucleelor tridimensionale poate fi modificată prin schimbarea fie a exponentului de probabilitate $[\Delta H^*/kT]$ a deplasărilor segmentale din lichid pe suprafața cristalului, fie a probabilității de a acumula suficientă energie liberă din fluctuațiile de densitate, pentru a realiza un nucleu de dimensiune crescîndă.

VI.3.2. *Gradul de cristalinitate*

O lamelă reprezintă aproape singura formă cristalină în care cristalizează catenele de polimeri liniari ; chiar suprastructurile polimere ca hedritele și sferulitele se compun din lamele (ramificate). Gradul de cristalinitate care poate fi obținut prin cristalizarea unui polimer poate fi deci discutat referindu-ne la o lamelă individuală. Chiar un cristal individual perfect are un anumit conținut amorf și anume buclele catenelor îndoite. Numărul de segmente din aceste bucle determină procentul de polimer necristalin. Cînd lamelele se îngroașă odată cu scăderea suprarăcirii, raportul dintre buclele amorfe și îndoiturile cristaline se modifică în favoarea

părţii cristaline şi ca urmare gradul de cristalinitate se măreşte odată cu gradul de suprarăcire, pînă cînd se atinge domeniul de topire, cînd începe scăderea. Acesta este domeniul în care înălţimea treptei a ajuns destul de mare şi un număr considerabil de molecule nu se mai pot îndoi căci extremităţile catenei sînt excluse din cristal.

Gradul de cristalinitate scade foarte mult, cînd porţiuni mai mari de unităţi de catenă, care nu pot cristaliza în aceeaşi reţea, sînt incluse în aceeaşi catenă, sub formă de copolimeri [27]. Aceeaşi scădere este provocată de catene ramificate, după cum arată diferenţa binecunoscută de cristalinitate între polietilene ramificate şi liniare. Gradul de cristalinitate scăzut al unui polimer cristalizat cu suprarăciri mari poate fi mărit prin temperarea materialului la temperaturi mai ridicate. Lamelele încep să se îngroaşă pînă la valoarea lor de echilibru printr-un proces de topire şi recristalizare parţială [28, 29]. Grosimea lamelelor este limitată de cutarea catenelor. Prin urmare, nu se pot obţine grade de cristalinitate mai mari decît cu cristale de tip mănunchi, în care „faţa buclei" a fost înlocuită printr-o colecţie de „cili" constînd din capete de catene cu grupele lor terminale. Foiţe de grupe terminale ordonate, pot fi realizate numai cu molecule avînd absolut aceeaşi lungime. Cristalizarea la presiune foarte ridicată [26] conduce la cristale de tip mănunchi, cu gradul de cristalinitate şi punctul de topire cele mai mari posibile. Acelaşi efect poate fi obţinut prin etirarea în proporţie mare a unei fibre cristaline lamelare.

VI.3.3. *Topirea polimerilor*

Fenomenul de topire poate fi considerat atît din punct de vedere termodinamic cît şi cinetic. Termodinamic, topirea este o tranziţie de primul ordin, cu modificări discontinue a anumitor funcţiuni, la punctul de topire. Din punct de vedere cinetic se studiază mişcările moleculelor sau unităţilor de molecule şi modificările lor în timpul tranziţiei solid-lichid. Tranziţia din stare lichidă se poate produce la două temperaturi şi anume, la punctul de topire la care solidul este cristalin şi la temperatura sticloasă, la care este sticlos. Un cristal se deosebeşte de o structură sticloasă sau de un lichid, prin aranjamentul său nuclear. El are spre deosebire de acestea, o ordonare pe domeniu lung şi pe domeniu scurt. Dispariţia unei ordonări pe domeniu lung nu este însă decît un fenomen suplimentar, şi nu singura proprietate caracteristică a unei tranziţii solid-lichid. Vom studia mai întîi procesul de topire, avînd în vedere că toate afirmaţiile care urmează sînt aplicabile şi la tranziţia sticloasă.

Atomii sau moleculele în stare solidă oscilează în jurul anumitor poziţii de echilibru. La temperaturi mai ridicate pot fi iniţiate mişcări torsionale, care se pot asemăna cu rotaţiile libere în apropierea punctului de topire. Rotaţiile în stare solidă sînt totuşi limitate, prin faptul că orientarea axei de rotaţie nu este complet liberă. Această libertate completă (refe-

ritoare la un ansamblu de molecule) este obţinută la punctul de topire, în timpul tranziţiei cristal-lichid. Cînd lichidul este încă cristalin, datorită unei anizotropii ridicate a moleculelor (cristale lichide), această libertate completă este obţinută la temperatura la care lichidul devine izotropic şi ultimele zone cvasi-cristaline dispar, cu o orientare preferenţială a axelor lor. Posibilitatea rotaţiei libere permite un număr mai mare de stări de energie şi de aceea, la punctul de topire se produce o modificare a sumei stărilor, această modificare se recunoaşte printr-o întrerupere în curba de energie liberă.

Din punct de vedere cinetic, topirea este un proces de dizolvare şi moleculele sau atomii de la suprafaţa sau interfaţa unui cristal sînt transformate în stare lichidă prin faptul că suferă rotaţii libere. Ele „dizolvă" pe vecinele lor în virtutea modificărilor înconjurătoare care permit totodată vecinelor lor grade de libertate mai mari.

VI.3.3.1. Scăderea punctului de topire. Cristalele mici

Cu toate că atenţia noastră este îndreptată în primul rînd către macromoleculele filabile, este recomandabil să începem cu un studiu al comportării la topire a micromoleculelor. În orice eventualitate, ele sînt primii membri ai unei serii omoloage, participă la polimolecularitatea unei fibre şi pot să asigure o mai bună înţelegere a comportării la topire a macromoleculelor. O substanţă micromoleculară dacă este extrem de pură, prezintă o tranziţie strict izotermă, tipică pentru o tranziţie clasică de primul ordin. Un exemplu de asemenea substanţe sînt oligomerii într-o serie omoloagă, care cristalizează cu extremităţile perechi.

O condiţie importantă, în afară de extrema puritate, este că mărimea cristalelor să depăşească cu mult cea a unui nucleu stabil. Pentru simplificarea calculelor vom considera lucrul de nucleare a unui nucleu de tip sferic :

$$\Delta\Phi = 4\pi r^2\sigma - (4/3)\pi r^3 \Delta f^0 \qquad \text{(VI.1)}$$

unde :

$\Delta\Phi$ este lucrul de nucleare ;
σ — tensiunea superficială ;
r — raza nucleului şi
Δf^0 — energia liberă de topire pe unitatea de volum.

Din aceasta putem calcula raza minimă a unui nucleu care poate creşte în continuare, luînd derivata faţă de r şi considerînd-o egală cu zero, putem obţine :

$$r^* = 2\sigma/\Delta f^0 \qquad \text{(VI.2)}$$

Deoarece energia liberă poate avea aproximativ valoarea :

$$\Delta f^0 \cong \Delta h(T_m - T)/T \quad \text{(VI.3)}$$

în care :

T_m este temperatura de topire ;
T — temperatura mediului ;

punctul de topire T scăzut, provocat de cristalele de dimensiune extrem de redusă, poate fi calculat prin relația :

$$T = T_m^0 \, [1 - 2\sigma/r\Delta h]. \quad \text{(VI.4)}$$

Coborîrea punctului de topire la 60° sau mai jos s-a observat cînd substanțele pure sînt dispersate în picături foarte mici într-un mediu inert sau sînt incluse în orificii sau capilare cu diametru foarte mic.

O condiție necesară pentru un punct de topire izotermic al unei substanțe cristaline dispersată în picături foarte fine este completa uniformitate a mărimii picăturilor pentru a evita un domeniu de topire. Scăderea este zero într-o distribuire de dimensiuni incluzînd cristale mari, după cum arată ecuația VI.4, cu $r \to \infty$, în acest caz.

VI.3.3.2. Substanțe străine

O scădere a punctului de topire prin dimensiunile reduse ale particulelor este mai tipică pentru substanțe macromoleculare decît pentru cele micromoleculare, dar o altă cauză a scăderii punctului de topire este comună tuturor tipurilor de molecule și anume prezența unor substanțe străine care, în cantități mici, poartă denumirea de impurități. Aceste molecule străine pot fi împărțite în două grupe, una cînd ele pot fi încorporate în rețeaua cristalină a matricei, formîndu-se prin aceasta cristale amestecate și una, în care sînt excluse. Primul caz este cel mai rar. Diagrama de fază cea mai simplă pentru al doilea caz — moleculele străine excluse din matricea cristalului — are un punct de topire eutectic, provocat de intersecția curbelor de scădere a punctului de topire al ambelor substanțe. Dacă solventul nu poate cristaliza, amestecul eutectic este foarte apropiat de temperatura de tranziție vitroasă a solventului. Scăderea punctului de topire provocată de molecule străine excluse din cristalele substanței matrice poate fi ușor calculată din ecuația (VI.1). La termenul energie liberă de topire a substanței mame pure Δf^0, trebuie să se adauge energia liberă de diluare, care în cazul general al amestecurilor neideale, trebuie exprimată ca funcție a activității a_s a solventului :

$$\Delta f = \Delta f^0 + V^{-1} RT \ln (1 - a_s) \quad \text{(VI.5)}$$

în care :

Δf este energia liberă de diluare ;
V — volumul ;
a_s — activitatea solventului.

Cînd introducem acest termen în ecuațiile anterioare și calculăm scăderea punctului de topire obținem :

$$T = T_m^0[(1-2\sigma/r\Delta h)(1-Tm^{\circ}/\Delta H)R\ln(1-a_s)]^{-1} \qquad (VI.6)$$

VI.3.3.3. Punctul de topire

Substanțele micromoleculare extrem de pure se topesc în mod strict izotermic cînd cristalizează în condiții care împiedică apariția unor cristale foarte mici. Acestea scad punctul de topire, după cum arată ecuația (VI.3) și cînd apar în condițiile care permit o coexistență cu cristale mai mari (dispersie etc.) provoacă apariția unui domeniu de topire. El începe la punctul de topire al cristalelor celor mai mici din distribuția cristalelor și se termină la temperatura de topire a celor mari, care coincide cu punctul de topire a fazei pure de masă, dacă există cristale foarte mari în această distribuție. Avem astfel un domeniu de topire fără o scădere a punctului de topire cel mai ridicat (apa în geluri sau capilare).

A doua cauză a scăderii punctului de topire, adăugarea de molecule străine, provoacă de asemeni în mod necesar un domeniu de topire, căci compoziția topiturii suferă o schimbare permanentă în timpul procesului de topire. Topirea începe la punctul de topire al amestecului eutectic (dacă cele două substanțe se exclud reciproc din rețeaua cristalină) și se termină la o temperatură determinată de compoziția materialului complet topit. Extinderea domeniului de topire poate fi calculată cu ajutorul ecuației (VI.7), prima paranteză fiind egală cu 1 (cristale mari).

$$T - T_{eu} = T_m^0[1-(T_m/\Delta H)R\ln(1-a_s)]^{-1} - [1-(T_m/\Delta H)R\ln(1-a_{eu})]^{-1} \qquad (VI.7)$$

în care :

$T - T_{eu}$ este extinderea domeniului de topire ;

a_s — activitatea substanței străine în topitura cu compoziție cunoscută x_s ;

a_{eu} — activitatea substanței străine în amestecul eutectic.

VI.3.3.4. Procesul de topire. Cristale cu capete perechi

Primii membri ai unei serii omoloage de polimeri cristalizabili sînt în mod natural micromolecule și se topesc strict izoterm, dacă substanța pură se compune din molecule avînd o lungime a catenei precis uniformă, și dacă se formează cristale moleculare mari. Catenele sînt aranjate cap la cap, cu grupele terminale în straturile succesive ale rețelei cristaline. Odată cu creșterea lungimii catenei, împerecherea la capete poate fi însă întreruptă și se produce o desfacere parțială de la capetele moleculelor. Flory și Vrij [30] au stabilit că alegerea formei mai stabile din cele două forme de cristale împerecheate la capete sau desfăcute, depinde de lungimea catenei și de suma energiei interfaciale libere ale „cililor“ care ies în

afară din capetele cristalelor şi a energiei libere, necesară pentru a rupe straturile de grupe terminale. Calculele [30] indică că modelul cu grupe terminale ar putea fi adecvat la aproximativ $x=10^4$, x fiind numărul de atomi de carbon per catenă.

VI.3.3.5. Scăderea punctului de topire. Capetele catenelor

Influenţa lungimii finite a catenei asupra nucleării, se reflectă şi într-o scădere a punctului de topire provocată de „cilii“ modelului de cristal neîmperecheate. Energia liberă de diluare a cililor cu grupele de topire a fost calculată de Flory (1963) şi folosită [31]. Cilii acţionează mai mult sau mai puţin ca solvent pentru cristalite şi provoacă o scădere a punctului de topire după relaţia :

$$T=T_m^0[1+(T_m/\Delta H_u)\,R\,(1/x+l/(x-l_e+1)]^{-1} \qquad \text{(VI.8)}$$

în care l_e este lungimea cristalelor exprimată în unităţi la echilibrul total. Influenţa cililor dispare la o lungime infinită a catenei ($x\rightarrow\infty$). Ecuaţia (VI.8) a fost derivată presupunînd un echilibru total, adică grad de cristalinitate maxim şi lungimea maximă a lanţului de cristalite. Se poate admite o configuraţie de catenă extinsă la o serie de polietilene cu greutate moleculară pînă la 2 000.

VI.3.3.6. Cristale mici

O conformaţie extinsă a catenei devine foarte puţin probabilă în cazul lungimilor mai mari ale catenelor şi se va produce o cutare a catenelor cînd topitura este încă „diluată“ adică la începutul procesului de cristalizare. Se vor forma lamele cu molecule cutate. Grosimea lor va determina scăderea punctului de topire, după cum se poate aproxima din relaţia :

$$T=T_m^0(1-2\sigma_e/l\Delta h) \qquad \text{(VI.9)}$$

urmînd metoda uzuală. În timpul procesului de cristalizare încîlcirea macromoleculelor va conduce la o nucleare multiplă în lamele diferite şi va provoca o distribuire largă a lamelelor ca şi imperfecţiuni pe straturile interfaciale.

VI.3.3.7. Domeniul de topire

Membrii unei serii polimere omoloage prezintă o comportare foarte diferită dacă se compară domeniile lor de topire. Am ales exemplul polietilenelor care au fost studiate aprofundat de Fatou şi Mandelkern [32]. Curbele lor sînt reproduse în fig. VI.8 în care cifrele de pe curbe reprezintă masa moleculară.

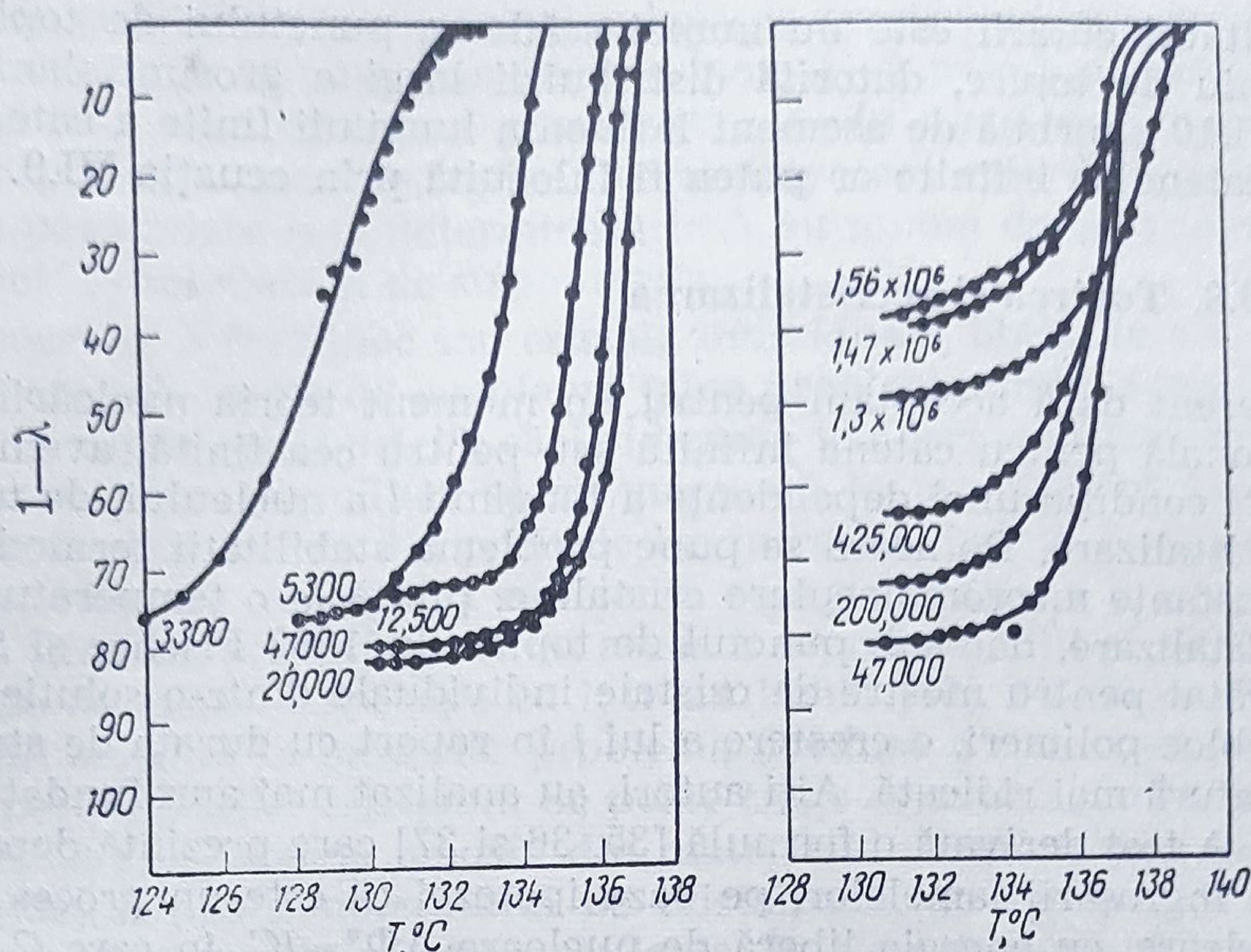


Fig. VI.8. Reprezentarea gradului de cristalinitate 1-λ (după cristalizare la temperatură ridicată) ca o funcție de temperatură pentru polietilene de diferite mase moleculare (Falou și Mandelkern).

Primii membri ai seriilor sînt micromoleculele (în cazul de față parafinele), și se topesc strict izotermic dacă mai cristalizează încă în sistemul cu capete împerecheate. Cînd începe desfacerea și cilii ies în afară de lamele, începe influența lungimii finite a catenei (3 000 în fig. VI.8) și domeniul de topire larg poate fi atribuit schimbării concentrației capetelor catenelor, pînă cînd se atinge o greutate moleculară la care lungimea cristalelor reprezintă o porțiune importantă din lungimea întinsă a moleculei și concentrația capetelor catenelor este suficient de redusă pentru a împiedica o acțiune de tip solvent.

Aceste catene au un domeniu de topire relativ îngust, dacă în timpul procesului de cristalizare au prevalat condiții de echilibru (masa moleculară în seria polietilenelor variind între 10 000—40 000). Macromoleculele foarte lungi, cristalizate din topitură la presiune normală, prezintă de obicei o creștere restrînsă a cristalelor în direcția catenei și cutează. Punctele lor de topire pot fi de asemeni calculate cu ajutorul formulei lui Flory pentru energia liberă de topire [33, 31] obținem :

$$T=T_m^0-\{1-(T_{m'}/\Delta H_u)R[\ln D/l+(1/l)\ln(x-l+1)\,x(1/l)]\}^{-1} \quad \text{(VI.10)}$$

în care $D=\exp(-2\sigma_e/RT)$.

Rezultatul cutării este nu numai scăderea punctului de topire, ci și un domeniu de topire, datorită distribuirii largi a grosimii lamelelor l. Ecuația VI.10 exprimă de asemeni influența lungimii finite a catenei, care în cazul catenelor infinite ar putea fi înlocuită prin ecuația VI.9.

VI.3.3.8. **Topirea și recristalizarea**

Indiferent dacă acceptăm pentru un moment teoria nucleării tri sau bidimensională pentru catena infinită sau pentru cea finită, avem în ambele cazuri condiția unei dependențe a lungimii l a nucleului, de temperatura de cristalizare. De aceea se pune problema stabilității termodinamice a unei substanțe macromoleculare cristaline, ținută la o temperatură peste cea de cristalizare, dar sub punctul de topire. În 1962 Fischer și Schmidt [34] au arătat pentru mostre de cristale individuale dintr-o soluție diluată și pentru bloc-polimeri, o creștere a lui l în raport cu durata de staționare la temperatură mai ridicată. Alți autori, au analizat mai aprofundat această problemă. A fost derivată o formulă [35, 36 și 37] care prezintă dependența de timp a îngroșării lamelelor, pe baza ipotezei că este un proces controlat de nucleare, cu energia liberă de nucleare $\Delta\Phi^* = lC$, în care C include raportul între energiile de suprafață și excesul de lungime a nucleului nou, care iese din vechea suprafață cutată. Viteza de îngroșare poate fi exprimată prin $dl/dt = A \exp. (-lC/kT)$, care prin integrare poate fi aproximată prin $l \cong l_0^* + B \lg (t - t_0)/\tau_0$ în care $t - t_0$ este durata de existență a cristalului și τ_0 este momentul în care grosimea lamelei începe să crească liniar cu logaritmul vîrstei lor.

Influența unui proces de îngroșare asupra proprietăților fibrei nu a fost încă complet explicată. Totuși după ideile lui Kobayaschi asupra topirii cu cutare în timpul procesului de etirare a fibrei, îngroșarea lamelelor nu pare să fie un fenomen dorit, căci acționează pentru a mări rezistența.

VI.3.4. *Topirea cristalelor în solvenți (dizolvare)*

Topirea cristalelor poate avea loc într-un solvent. Procesul este denumit dizolvare. Topirea într-un solvent se produce pe o interfață a cristalului la fel ca topirea unui cristal în bloc [38]. S-au făcut măsurători de viteză de dizolvare a succinatului de polietilenă cristalizat într-un domeniu complet de temperaturi de cristalizare, adică de la punctul de topire peste temperatura de cristalizare pînă la temperaturile la care procesul de cristalizare este nemăsurabil de încet. Ei au stabilit că curbele reprezentînd viteza de dizolvare raportată la temperatura de cristalizare și viteza de cristalizare raportată la temperatură, se aseamănă între ele prin faptul că amîndouă prezintă un maximum larg. Acest fapt este surprinzător, căci

gradul de cristalinitate al acestei substanțe crește aproape cu temperatura de cristalizare și ar putea conduce la ipoteza că partea amorfă servește ca material prin care solventul poate pătrunde în matricea cristalină pentru a-și începe activitatea de topire. Această ipoteză este desigur corectă, viteza de pătrundere este determinată însă nu numai de cantitatea de material amorf ci totodată și de structura sa.

Deoarece, o fază bloc sau cristale individuale, obținute din soluție sînt cristalizate sub formă de lamele, se pune problema unde începe topirea. Ea începe la suprafața „buclei", căci ridicarea temperaturii face mișcarea termică a buclelor sau cililor să se mărească în așa măsură încît să poată scoate cristalele vecine din pozițiile lor în rețele, îndată ce mișcările lor de torsiune-răsucire au căpătat suficientă energie pentru a învinge coeziunea rețelei. Cînd un solvent a umflat această suprafață, cilii și nucleele ating o libertate de mișcare aproape ca într-un lichid [39]. Măsurătorile de dizolvare influențează în mod clar problema deschisă a structurii părții amorfe a polimerilor parțial cristalini. Se poate trage concluzia, cu un anumit grad de siguranță, că zonele amorfe din materialul cristalin care au cristalizat din partea stîngă a maximului de cristalizare, se compun din zone dezorientate între multiple catene nucleate. În ele solventul pătrunde cu greu și cînd sînt umflate au o libertate de mișcare foarte limitată, datorită reticulării intercristaline, viteza de dizolvare este redusă. Ea crește odată cu creșterea vitezei de cristalizare, atingînd o valoare maximă la materialul cristalizat rapid. Acesta conține probabil un amestec de cristale care implică un grad redus de ordonare (probabil modulul lui Flory). Tensiunea ridicată în domeniile cutelor tinde să se relaxeze cînd ele se umflă, separînd astfel părțile cristaline. Cristalele obținute prin cristalizare înceată (din dreapta maximului de cristalizare) conțin mai puține imperfecțiuni, împreună cu o suprafață ordonată a buclei, din care ies în afară cili scurți. Buclele sînt foarte scurte și au o capacitate redusă de dizolvare cînd sînt pure sau umflate cu solvent. Cristalele perfecte sînt aproape complet insolubile și se dizolvă numai la punctul de topire al substanței.

VI.3.5. *Determinarea punctelor de topire ale polimerilor*

Punctele de topire ale polimerilor se determină în general prin metode optice. Acestea sînt aplicabile și la substanțele micromoleculare, însoțite de obicei de măsurători de volum, pentru a avea o imagine a domeniului de topire. Figura VI.8 prezintă curbele de topire (gradul de cristalizare raportat la temperatură), la polietilene cu lungimea crescîndă a catenei. Temperatura la care dispar ultimele urme de cristalinitate este considerată de obicei punctul de topire. Dependența grosimii lamelelor cristaline de tem-

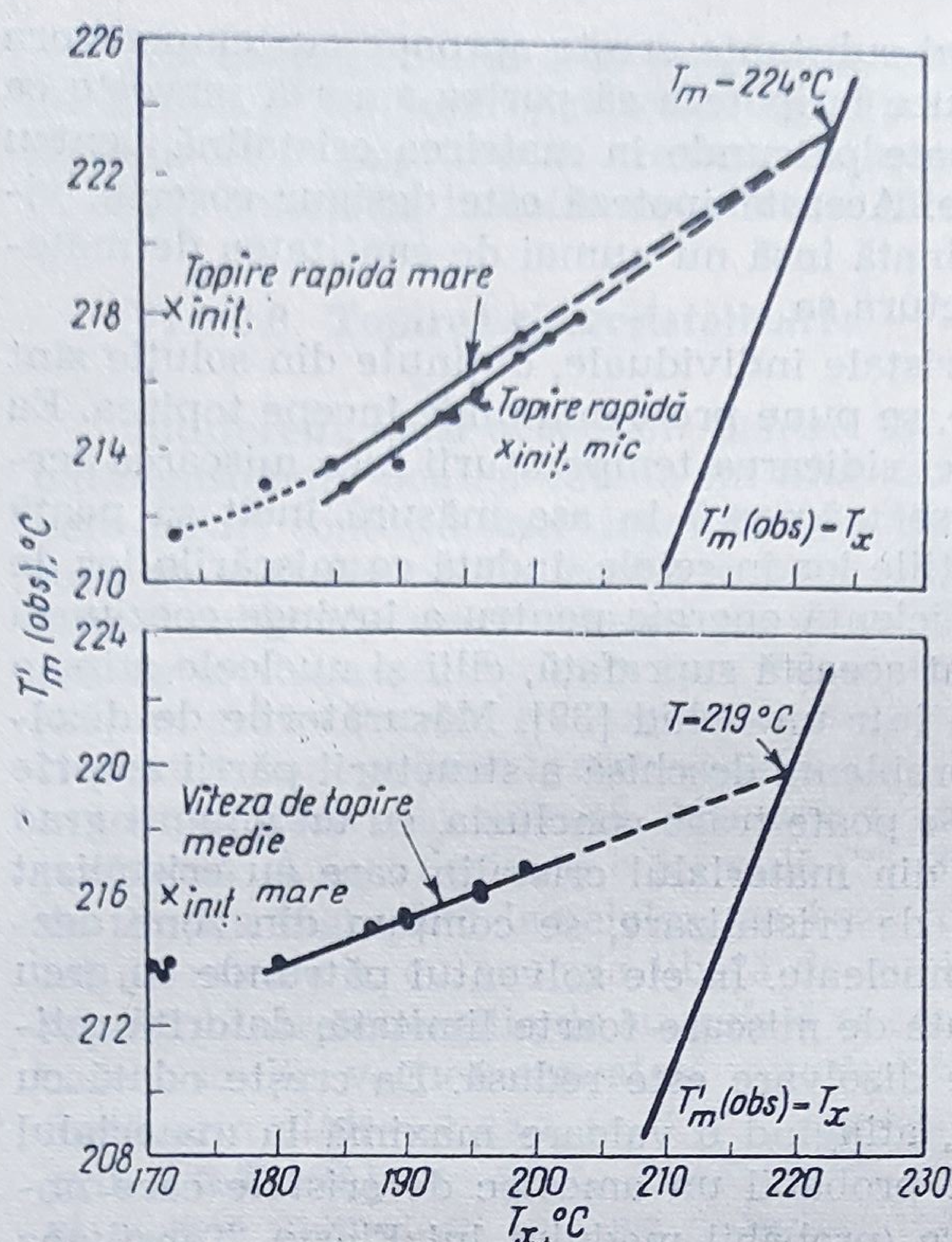


Fig. VI.9. Curbele temperaturii de topire, T_m (obs.), raportate la temperaturi de cristalinizare T_x, pentru policlortrifluoretilenă — Ftorlon (Hoffman și Weffs, 1962).

peratura de cristalizare creează dificultăți suplimentare la experimentare. Cînd nu se ține seama suficient de acest fapt, datele privind punctul de topire sînt supuse la erori care pot ajunge pînă la 20 °C. De aceea Hoffman și Weeks [40] au elaborat o metodă pentru extrapolarea valorilor punctului de topire, care permite aprecierea punctului de topire „de echilibru". Fig. VI.9 prezintă detalii asupra metodei, ca substanță studiată fiind policlortrifluoretilena. În ambele aspecte, curba din stînga (*s*) leagă punctele de topire observate, în timp ce curba din dreapta reprezintă curba T_m (*obs.*)$=T_x$(*cristalizare*). Punctul lor de intersecție este apreciat ca punctul de topire la echilibru.

VI.3.6. *Dependența dintre structura cristalului și a lichidului*

Este foarte greu să se deducă poziția punctului de topire din relația termodinamică

$$T_m=\Delta H/\Delta S$$

în care ΔH este entalpia și ΔS diferența de entropie între starea cristalină și lichidă. Aceste cantități se referă de obicei la unitățile chimice care se repetă, în cazul polimerilor. Nu pare justificată părerea că ΔH și ΔS sînt factori independenți care determină punctul de topire. Segmentele de polimer, într-o zonă cristalină, au început deja o mișcare de vibrație torsională, într-un domeniu de temperatură sub punctul de topire și la punctul de topire această mișcare se transformă într-o mișcare de răsucire, fără nici o restricție asupra orientării axei torsiunii.

Încercînd să se împartă polimerii în clase, pe baza comportării lor la topire şi ţinînd seamă de dezavantajele simplificării la exces, se pot compara reţelele lor cristaline şi lichide la punctul de topire. În cazurile extreme, care sînt uşor de discutat, avem două clase de polimeri, una în care reţelele cristaline şi lichide se aseamănă între ele şi cealaltă în care se deosebesc. Primul caz, al reţelei similare în ambele faze, prezintă în mod necesar o entropie de topire redusă şi relaţia menţionată mai sus indică un punct de topire ridicat.

Asemănarea reţelelor poate fi de asemeni împărţită în două clase de polimeri. În prima clasă, asemănarea se datoreşte unei apropieri încete a reţelei cristaline de lichid, care se produce prin transformările reţelei. Pe această bază, punctul de topire al polimerilor creşte, odată cu gradul de asemănare, cristal-lichid. Acesta este cazul poli-izobutenei : de la 106,5 °C pentru reţeaua ortorombică, la 124 °C pentru cea tetragonală şi 135,5 °C pentru cea hexagonală, care permite vibraţii torsionale limitate. Căldurile de topire ale celor trei polimeri sînt aproape identice [1 500 cal/mol]. Această posibilitate de a se apropia de similaritatea reţea cristal-lichid treptat, continuu sau prin transformări cristaline pare să fie principala cauză a modificării punctului de topire a membrilor impari şi pari ai unei serii polimere omoloage. Polimerii cu puncte de topire mai coborîte sînt cei în care „rezistenţa rotaţională" este cea mai mică [41]. Un punct de topire ridicat, chiar la clase de polimeri cu forţe polare mari, pare să predomine cînd dimensiunile reţelei permit o modificare structurală prin care, părţi ale entropiei de topire, de obicei ridicate, pot fi anticipate prin transformări (treptate sau discontinui) în starea cristalină.

A doua clasă de polimeri, cu similaritate a reţelelor în fază cristalină şi lichidă, au catene care nu se încolăcesc foarte mult în stare topită sau chiar în soluţie şi de aceea nu pot suferi modificări mai mari de conformaţie în timpul procesului de topire. Ca urmare, substanţa poate „evita topirea" pînă la temperaturi ridicate.

O diferenţă mare între conformaţia unei unităţi de reţea cristalină şi „reţeaua lichidă" corespunzătoare, se traduce printr-o valoare ridicată a entropiei de topire.

VI.4. Tranziţia sticloasă şi formarea fibrei

Fibrele produse din structuri atactice nu pot fi formate în timpuri infinit de lungi, într-un proces de filare industrial. De aceea, energia de tensionare sticloasă caracterizează în mod necesar starea lor sticloasă şi indirect proprietăţile lor mecanice care sînt anulate de proprietăţile fibrelor cristaline. Ţinînd seama că fibrele cristaline conţin o proporţie relativ mare de „structuri sticloase", includerea energiei de tensionare a sticlei ar putea contribui la proprietăţile mecanice ale fibrelor. În prezent, se ştie prea puţin încă în această problemă.

VI.5. Aspecte fundamentale ale filării uscate din soluție

Filarea uscată, deși este procedeul cel mai vechi de fabricare a fibrelor chimice, mai este încă folosită pentru producerea unor fibre sintetice moderne [42]. Ea constă în principiu din extruderea prin orificiile fine ale unei filiere, a unei soluţii de filare din care solventul este îndepărtat prin evaporare într-un curent de gaz potrivit. Caloriile necesare pentru a compensa căldura latentă de evaporare sînt furnizate fie prin încălzirea soluţiei de filare, fie a curentului de gaz, de cele mai multe ori a amîndurora. Desigur că, pentru un asemenea procedeu este avantajos să se aleagă un solvent cu punct de fierbere scăzut și cu căldură latentă de evaporare coborîtă, astfel încît să fie posibil să se evite temperaturile ridicate și în același timp să se reducă alimentarea cu căldură.

Din același motiv, se recomandă folosirea unei soluţii de filare, pe cît posibil concentrată, ţinînd seama de solubilitatea și viscozitatea polimerului.

Mult timp s-a crezut, că un bun solvent pentru filarea uscată trebuie să aibă punctul de fierbere sub 80 °C. În prezent, este un lucru obișnuit să se lucreze la filarea uscată cu solvenţi ca dimetilformamida (DMF) care fierbe la 153 °C.

Anumite tipuri de fire elastomere cunoscute sub denumirea de Spandex, sînt de asemenea filate, prin procedeul uscat, folosind DMF ca solvent. Fără îndoială că folosirea unor mari cantităţi de solvenţi volatili, care trebuie evaporaţi și recuperaţi, pune probleme de pericol de explozie și de toxicitate. În această privinţă, filarea uscată implică investiţii mai costisitoare. Totuși, în numeroase cazuri balanţa generală este favorabilă, ţinînd seama de vitezele de filare ridicate care se aplică la filarea uscată (de la 1 000—1 500 m/min).

Comparînd filarea umedă cu filarea uscată părerea generală este că aceasta din urmă este mai potrivită pentru firele filamentare continue, iar filarea umedă pentru firele din fibre scurte. În comparaţie cu filarea din topitură, filarea uscată este mai indicată pentru polimerii care nu au punct de topire bine definit și pentru cei care prezintă tendinţă de decolorare prin încălzire. Desigur că condiţia de bază este găsirea unui solvent bun, relativ volatil și nu prea costisitor.

Înainte de a încheia această discuţie introductivă, vom menţiona un procedeu original elaborat de cercetătorii japonezi și cunoscut sub denumirea „filarea din semitopitură" care se bazează pe umflarea prealabilă a granulelor de polimer într-un solvent de filare și topirea lor chiar înainte, într-un mod similar cu filarea din topitură. Filamentele extruse sînt solidificate prin răcire și apoi uscate și etirate. Acest procedeu a fost elaborat iniţial pentru filarea alcoolului polivinilic [43]. După ce am descris principiile generale care stau la baza procesului de filare uscată, vom examina

fiecare fază : prepararea soluției de filare, extruderea, filarea și etirarea. În fiecare din aceste faze vom încerca să prezentăm principiile fundamentale aplicabile în general la fiecare tip de polimer filat, cu referință la anumite cazuri speciale.

În timpul primelor trei faze, adică în prezența solventului de filare, trebuie luate toate precauțiile necesare legate de inflamabilitate, explozivitate și toxicitate. Trebuie instalată ventilația necesară și trebuie folosite toate mijloacele pentru a evita orice scîntele, inclusiv încărcarea cu electricitate statică [16].

VI.5.1. *Prepararea soluției de filare*

VI.5.1.1. **Dizolvarea**

S-au făcut numeroase încercări pentru a produce polimerul direct în solventul de filare. S-au obținut anumite rezultate valoroase în acest mod, la filarea umedă a anumitor fibre sintetice, de exemplu acrilice și modacrilice. Pînă în prezent rezultatele nu au fost prea satisfăcătoare în cazul filării uscate, datorită concentrațiilor ridicate necesare pentru soluția de filare.

De aceea polimerul uscat este dizolvat în solventul ales (sau amestecul de solvenți) utilizînd amestecătoare și malaxoare obișnuite. Deșeurile de filamente pot fi reutilizate, după o curățire potrivită. În cazul fibrelor de acetat și triacetat și a clorofibrelor, dizolvarea are loc la o temperatură moderată, obținută în general prin transmiterea în soluția de filare a energiei mecanice de amestecare. S-a observat că în cazul triacetatului ar fi avantajos să se dizolve la temperatură scăzută și de aceea să se răcească amestecătorul [44]. În cazul polimerilor acrilici și a alcoolului polivinilic, dizolvarea propriu-zisă se face numai la cald și trebuie folosite temperaturi de circa 80—100 °C. Ținînd seama că polimerii acrilici au tendință de îngălbenire, este necesar să se reducă pe cît posibil durata și temperatura de încălzire, eventual să se lucreze sub presiune de gaz inert. Cu toate progresele realizate în construcția amestecătoarelor sau malaxoarelor, se întîmplă adesea ca polimerul fin divizat, în momentul cînd este introdus în solvent, să se aglomereze în bulgări și astfel obținerea unei soluții de filare complet dizolvată și omogenă devine o operație dificilă și de lungă durată. De aceea, se recomandă în numeroase cazuri să se introducă polimerul într-un solvent răcit, evitîndu-se astfel acest inconvenient și să se dizolve prin încălzire ulterioară (fie prin căldura rezultată în urma amestecării, fie prin încălzire exterioară). Dizolvarea deșeurilor de filamente se face ținînd seama de tipul lor și de instalația folosită, sau amestecate cu polimerul nou sau într-un recipient separat, în care soluțiile de filare sînt amestecate ulterior. Se recomandă metoda cu recipientul separat în cazul cînd durata de dizolvare este mai lungă pentru deșeuri decît pentru polimerul nou.

VI.5.1.2. Adaosurile

Soluţia de filare nu se compune totdeauna numai din polimer şi solvent. Numeroase substanţe pot fi prezente fie ca impurităţi inevitabile fie ca adaosuri dorite. Printre impurităţile inevitabile trebuie menţionată apa. Majoritatea polimerilor şi a solvenţilor au o retenţie de apă mică, dar nu neglijabilă, cînd sînt depozitaţi în atmosfera normală din întreprindere. Ar fi foarte greu şi costisitor să se lucreze în stare anhidră. Deoarece numeroase proprietăţi fizice ale soluţiei de filare variază mult datorită unor diferenţe foarte mici de conţinut de apă, se recomandă ca acesta să fie controlat, soluţia cea mai bună fiind să se regleze procentul de apă ceva mai mare decît cel corespunzînd retenţiei normale de apă a polimerului şi solventului. În anumite cazuri, este utilă o cantitate suplimentară de apă, de exemplu în cazul acetatului. Pentru un conţinut de apă de 4—5% soluţia de acetat în acetonă prezintă un minimum de viscozitate, uşurînd dizolvarea şi reglarea soluţiei de filare. Se pot adăuga diferite produse, după dorinţă. Cel mai frecvent folosit este bioxidul de titan ca matisant (0,5—2%). Se adaugă adesea pigmenţi coloraţi sau coloranţi solubili, pentru a obţine fire vopsite în masă. Încă din 1927 Rhodiaceta oferea fire de acetat vopsite în masă în trei culori : negru, brun şi bleumarin. În prezent, toţi producătorii de acetat şi majoritatea producătorilor de fibre sintetice livrează o gamă variată de fire vopsite în masă. Introducerea coloranţilor solubili nu comportă nici o dificultate. În cazul pigmenţilor, este esenţial un grad de dispersie foarte fin şi uniform pentru a obţine nuanţe uniforme, pentru funcţionarea în bune condiţii a maşinii de filat şi pentru ca firul rezultat să prezinte proprietăţile mecanice dorite. În multe cazuri este avantajos să se utilizeze pigmenţi predispersaţi, care sînt livraţi într-un înveliş de polimer. Pot fi de asemenea adăugaţi produşi de ignifugare (ca anumiţi derivaţi organici de fosfor sau alţi modificatori). Uneori se introduc produşi care uşurează filtrarea (ca pulbere de silice sau celuloză în pulbere). Adăugarea produşilor auxiliari de filare, frecventă în procedeul umed, nu pare să fie utilă în procedeul de filare uscată.

VI.5.1.3. Concentraţia

Avînd în vedere costul recuperării solventului, este avantajos să se lucreze cu o soluţie de filare concentrată. Totuşi concentraţia este limitată de trei considerente :

— este greu de realizat o dizolvare completă într-o soluţie de filare foarte concentrată ;

— o soluţie cu viscozitate foarte mare impune o presiune de extrudere ridicată ;

— peste o anumită concentraţie proprietăţile reologice ale soluţiei de filare nu mai sînt satisfăcătoare şi gelul extrudat nu mai este suficient de

coerent pentru a permite etirarea, ca rezultat, ruperile de filamente devin prea frecvente.

Ţinînd seama de polimerii şi solvenţii folosiţi, concentraţia soluţiei la filarea uscată variază între 15—45%. De exemplu, soluţia de acetat de celuloză are circa 25% şi de triacetat 18—20%. Literatura indică 25% pentru poliacrilo-nitril [45], 30% pentru policlorură de vinil [46] şi 45% pentru policlorură de vinil perclorurată [47]. Concentraţia optimă a soluţiei de filare depinde şi de condiţiile de uscare aplicate în celula de filare. Soluţiile cu asemenea concentraţii sînt foarte vîscoase, dar este greu de caracterizat o soluţie de filare pe baza viscozităţii. Valorile de viscozitate din literatură nu sînt comparabile între ele, căci depind în mare măsură de temperatura la care se face determinarea, cît şi de natura dispozitivului folosit. Toate soluţiile de filare posedă o structură reologică foarte importantă, care dă valori de viscozitate variind cu proporţia de destructurare pe care o exercită aparatul de măsurare. De exemplu, valorile viscozităţii obţinute cu un aparat cu bilă căzătoare sau cu bilă rotitoare, nu sînt aceleaşi şi pentru o soluţie de filare de acetat avînd viscozitatea de aproximativ 600—1 000 poise (1 P = 0,1 Ns/m^2) măsurată cu aparate de acest fel, se obţine o viscozitate de numai cîteva poise pe un aparat cu acţiune intens distrugătoare, ca aparatul Ultraviscoson [48]. Prin urmare valorile viscozităţii sînt comparabile numai dacă sînt măsurate cu acelaşi aparat şi la aceeaşi temperatură. În aceste condiţii ele constituie un mijloc foarte eficace de control a producţiei.

VI. 5. 1. 4. **Filtrarea**

Pentru a realiza funcţionarea în condiţii satisfăcătoare a maşinii de filat, este de cea mai mare importanţă să se extrudă o soluţie de filare foarte omogenă şi uniformă liberă de orice urme de polimer nedizolvat sau umflat, sau de impurităţi străine. Este o condiţie esenţială ca soluţia de filare să fie bine filtrată, aceasta realizîndu-se cu filtre-presă de tip convenţional. De obicei filtrarea se face la temperatură moderată pentru a micşora viscozitatea, şi deci presiunea necesară. În anumite cazuri este necesar să se lucreze la temperatură mai ridicată pentru a evita gelificarea soluţiei de filare. În mod obişnuit, filtrele presă sînt grupate în baterii, cu ventilaţie specială pentru recuperarea vaporilor de solvent.

Se folosesc în general două sau trei filtrări succesive cu medii de filtrare (bumbac, hîrtie, ţesături etc.) de fineţe crescîndă. În multe cazuri se aplică o filtrare finală printr-un filtru-lumînare imediat înaintea dispozitivului de extrudere sau chiar în filieră. Pentru a controla eficacitatea filtrării, se pot folosi metode bazate pe efectul Tyndall. Uneori este util să se depoziteze sau să se dezaereze soluţia înainte de filare, operaţie care se face sub vid.

VI.5.2. *Filarea*

Soluția de filare filtrată este alimentată la mașinile de filat prin țevi rezistente la coroziune, din oțel inoxidabil. De asemenea, se recomandă, pentru a favoriza alimentarea uniformă la fiecare dispozitiv de extrudere, să se construiască țevi în circuit închis, care readuc excesul de soluție de filare alimentată în recipient. Dispozitivul de extrudere are două părți principale : capul de filare și filiera.

Capul de filare. Este suportul mecanic pe care este fixată filiera constituind regulatorul de temperatură al soluției extrudate. De aceea este de obicei un dispozitiv cu pereți dubli a cărui temperatură este reglată printr-un circuit de fluid cu apă, abur sau dowterm. Fig. VI.10 prezintă un tip de cap de filare.

Filiera. Presiunile de extrudere la filarea uscată nu permit utilizarea unor filiere foarte subțiri din metale maleabile, așa cum se folosesc pentru filarea umedă. Pe de altă parte distanța între orificiile individuale trebuie să fie mult mai mare, pentru a permite o uscare satisfăcătoare, fără lipirea filamentelor. În comparație cu filierele de la filarea umedă, ele trebuie să fie de dimensiuni mai mari pentru același număr de orificii. Mai este necesar să se folosească filiere mai groase, din metale relativ dure, ca nichel sau oțel inoxidabil. Grosimea filierelor pentru filarea uscată variază între 0,5—4,5 mm și anumite cazuri atinge chiar 15 mm. Orificiile filierelor, cu diametrul numai de cîteva sutimi de milimetru, sînt perforate printr-o combinație de ștanțare, perforare și sfredelire și uneori electrocoroziune. Principalele tipuri de secțiuni transversale de-a lungul axei sînt prezentate în fig. VI.11.

Secțiunile transversale sînt de obicei circulare. Pentru filamente cu forme speciale se recomandă o varietate de orificii cu diferite secțiuni transversale. Pentru aceeași secțiune

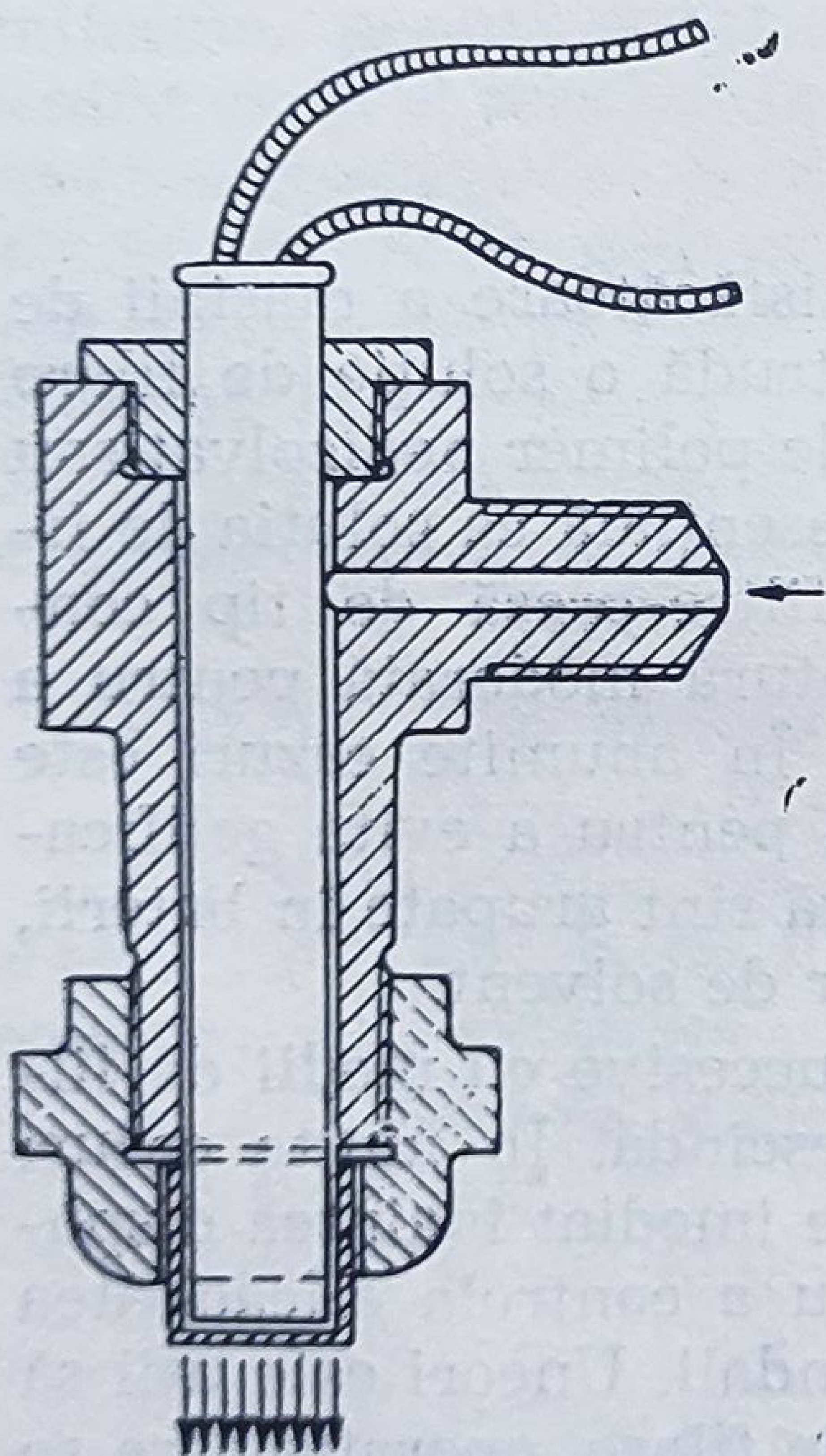


Fig. VI.10. Cap de filare.

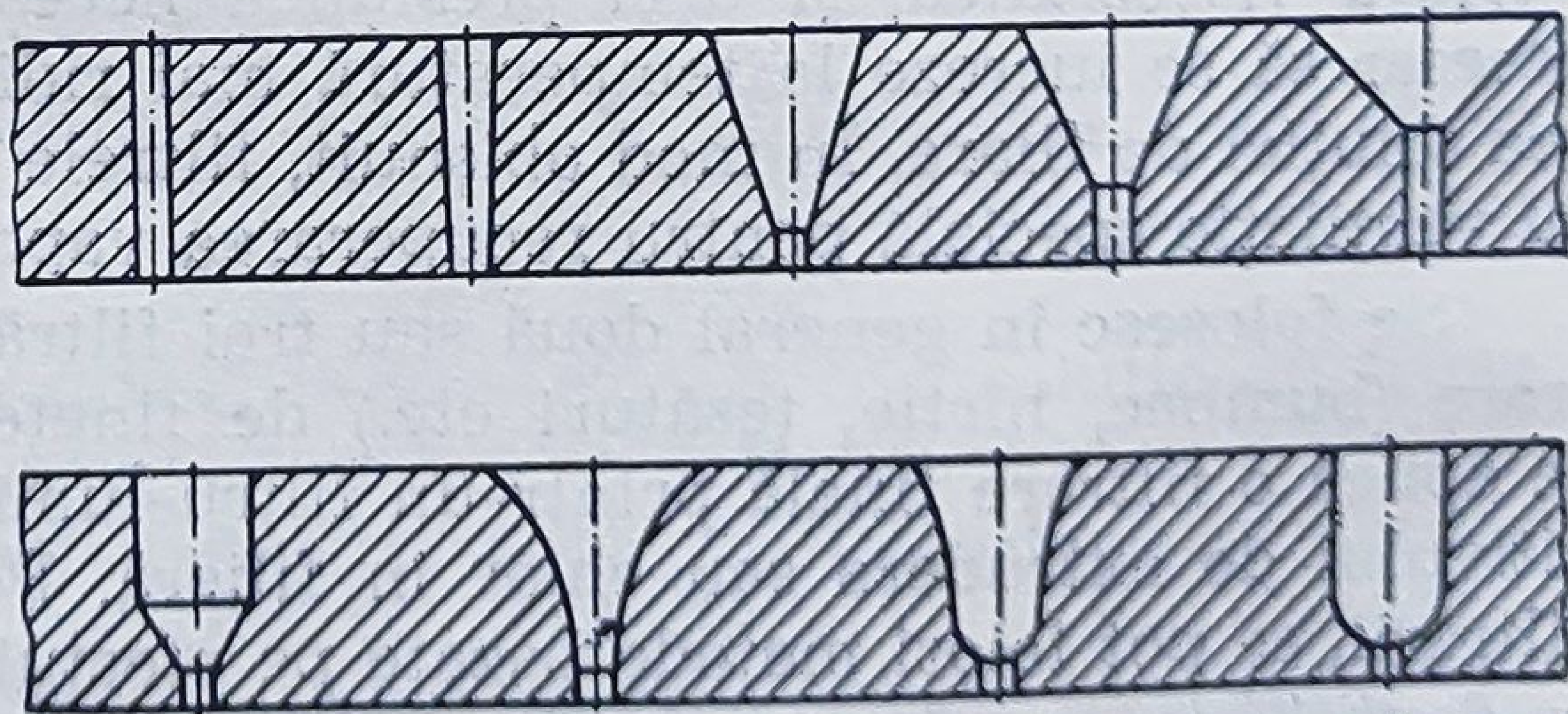


Fig. VI.11. Orificiile filierelor ; secțiuni de-a lungul axei.

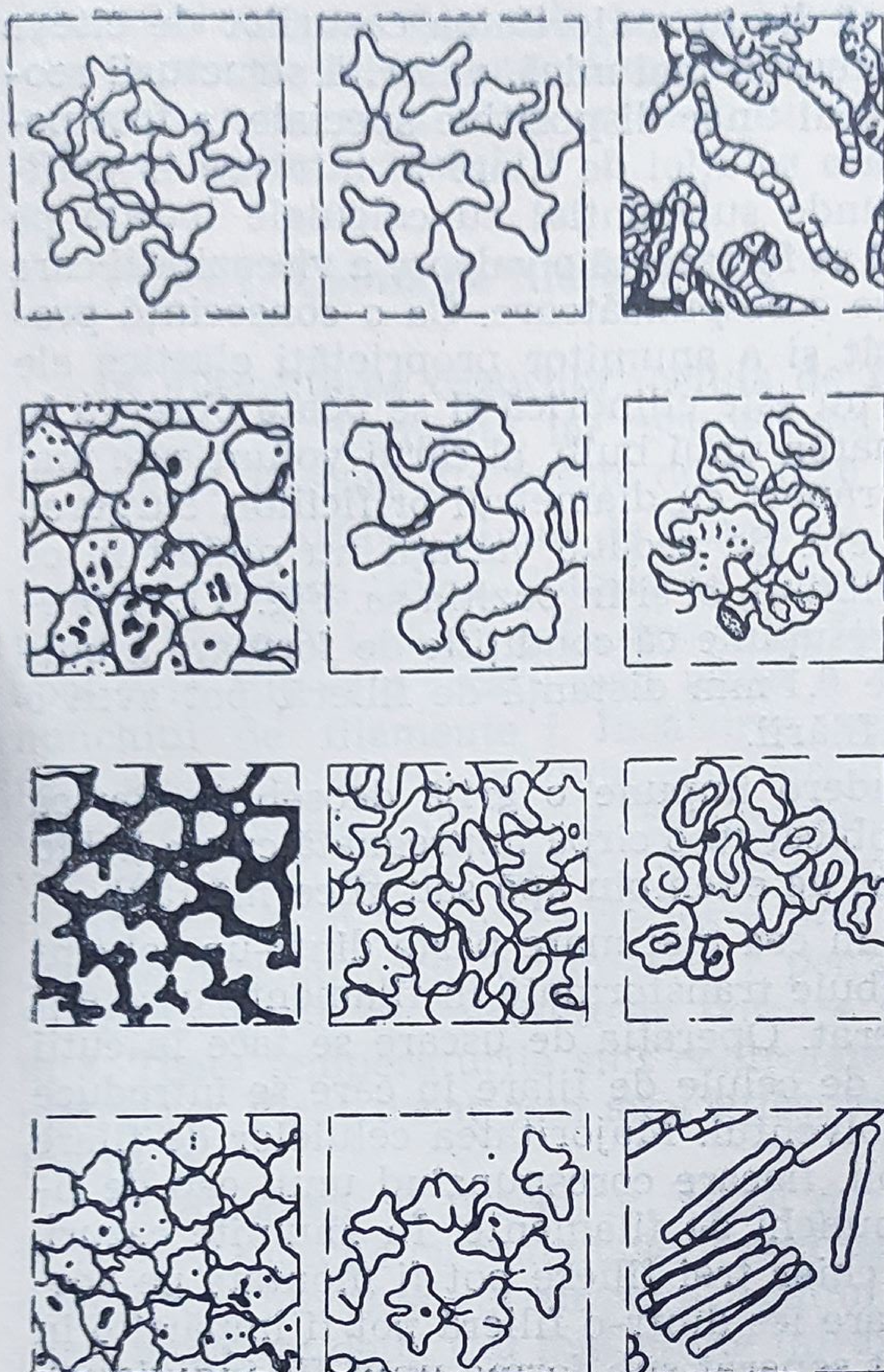


Fig. VI.12. Forme speciale de filamente.

a orificiului forma filamentului rezultat poate să varieze în raport cu solventul și cu condițiile de filare [49]. Fig. VI.12 prezintă formele care pot fi obținute la filarea uscată, cu diferite secțiuni ale orificiilor. Figura VI.13 arată o filieră în timpul funcționării, fixată printr-o mufă pe capul de filare. Fotografia este luată prin deschiderea de sus a celulei de filare. În cazul arătat, filiera are forma unei cupole. În alte cazuri poate fi o placă relativ groasă din oțel inoxidabil [50].

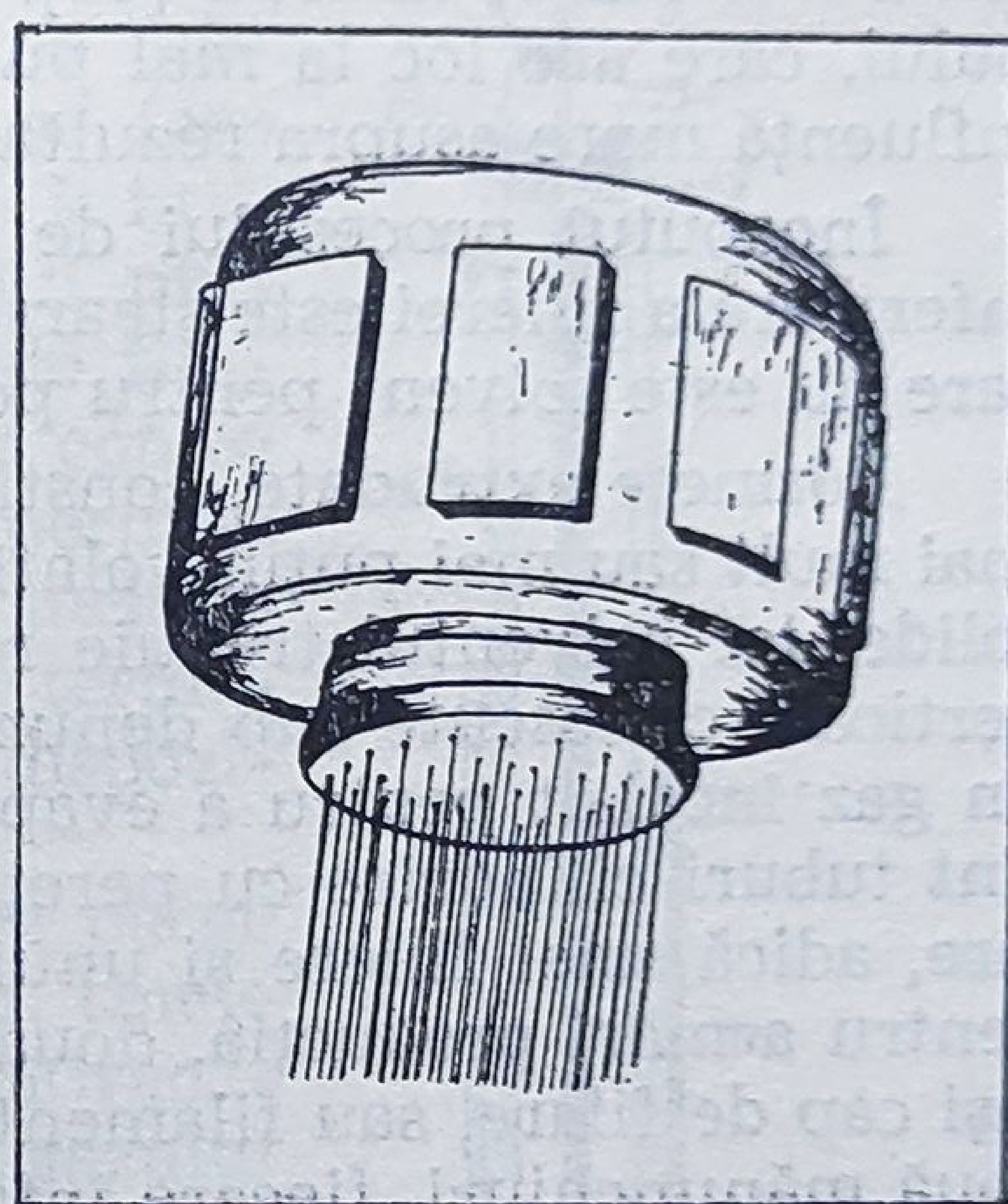


Fig. VI.13. Filieră fixată pe un cap de filare uscată.

În mod obișnuit extruderea se face în jos și se colectează filamentele prin gravitate. Soluția de filare este presată în filieră printr-o pompă volumetrică, a cărei viteză reglează titlul filat. Este de cea mai mare importanță ca toate orificiile să fie perfect curate și ca direcția soluției de filare și poziția orificiilor în filieră să fie calculată astfel încît presiunea reală de extrudere să fie exact aceeași la fiecare orificiu. În caz contrar, alimentarea soluției de filare va fi diferită de la un orificiu la altul și titlurile filamentelor se vor deosebi unele de altele. La limită, unele orificii vor debita o cantitate insuficientă de soluție de filare și se vor produce ruperi. Dacă viscozitatea soluției de filare măsurată, ar fi o valoare reală, ar fi de așteptat ca presiunea de extrudere, ținînd seama de legea lui Poiseuille și

de secţiunea totală de extrudere, să fie în majoritatea cazurilor de cîteva sute de bari. În realitate este considerabil mai mică, datorită structurii reologice a soluţiei de filare. Cu ajutorul unor dispozitive speciale, a fost posibil să se măsoare presiunea reală a soluţiei de filare la intrarea în orificiu şi s-a constatat că ea corespunde substanţial cu calculele bazate pe legea lui Poisseuille, cu condiţia să se folosească o valoare a viscozităţii care să corespundă unei soluţii de filare corespunzătoare. Ca o consecinţă probabilă atît a structurii reologice cît şi a anumitor proprietăţi elastice ale soluţiei de filare, forma extrudată nu este cilindrică şi se poate observa în imediata vecinătate a filierei, formarea unui bulb, al cărui volum este mai mult sau mai puţin important, în raport cu diametrul orificiilor, curgerea soluţiei de filare, viteza de filare etc. Se produc variaţii nu numai în ce priveşte dimensiunea maximă a bulbului, ci şi în poziţia sa. Fig. VI.14 prezintă trei cazuri diferite [51]. Se presupune că condiţiile de formare a bulbului, care are loc la mai puţin de 0,1 mm distanţă de filieră, pot avea o influenţă mare asupra rezultatelor filării.

Începutul procesului de extrudere impune o grijă deosebită. Partea inferioară a filierei este ştearsă de obicei cu o cîrpă impregnată cu un lichid care nu este solvent pentru polimer, de exemplu apă sau glicerină [52].

Formele extrudate, constituite în cea mai mare parte dintr-un solvent mai mult sau mai puţin volatil, trebuie transformate în filamente uscate şi solide, iar solventul trebuie recuperat. Operaţia de uscare se face în cutii verticale cunoscute sub denumirea de celule de filare în care se introduce un gaz încălzit pentru a evapora solventul. Majoritatea celulelor de filare sînt tuburi cilindrice cu pereţi dubli, fiecare corespunzînd unui cap de filare, adică unei filiere şi unui mănunchi de filamente. În anumite cazuri, pentru a mări producţia, două sau chiar trei filiere pot fi montate pe acelaşi cap de filare, sau filamentele care ies dintr-o filieră pot fi împărţite în două mănunchiuri, fiecare înfăşurat separat sub forma unui fir individual. La anumite maşini de filat, celula este o cutie verticală, dreptunghiulară, cu pereţi dubli, avînd la partea de sus aliniate o baterie de capete de filare. Acest tip de maşină este mai puţin costisitor, dar prezintă anumite dezavantaje. Unul este că de fiecare dată cînd trebuie făcută o reglare la una din cele patru sau şase filiere din cutie, deschiderea, necesară a aparatului deranjează condiţiile de filare a tuturor celorlalte mănunchiuri de filamente. Nu este în intenţia noastră să intrăm în amănunte şi să discutăm aceste dispozitive, ci mai curînd să dăm



Fig. VI.14. Bulbi în filamente la ieşirea din orificiile filierelor. Partea de sus a fiecărei fotografii este reflectarea filamentului pe suprafaţa filierei.

cititorului noţiuni generale privind principiile fundamentale aplicate. De aceea vom prezenta două dispozitive de filare principale : celula clasică, cu recuperarea separată a solventului şi celula cu circuit închis, incluzînd recuperarea solventului.

VI.5.2.1. Celula de filare clasică

În majoritatea cazurilor, celula de filare execută numai uscarea mănunchiului de filamente, iar recuperarea solventului se face în alt dispozitiv special. Fiecare din aceste două faze trebuie considerată separat.

Uscarea mănunchiului de filamente. Fig. VI.15 prezintă desenele unei celule de uscare tipică. Soluţia de filare este introdusă în *a*, trece prin capul de filare *b*, încălzit prin circulaţia fluidului *e*, *f* şi apoi prin filiera *g* fixată prin mufa *h*, formînd mănunchiul de filamente *i*. Încălzirea celulei se face prin mantaua *m*, cu un fluid care circulă din *k* în *l*. Gazul de uscare vine în *o*, iar ieşirea gazului plus vaporii de solvent se face în *n*. Mănunchiul de filamente iese în *p*, la partea de jos a unei piese conice care se deschide prin balamalele *r* pentru a permite filamentelor să se colecteze la pornire şi se închide în *s*. Toate temperaturile sînt controlate prin termometrele *c*. Firul uscat este apoi înfăşurat pe dispozitivul *u-z*.

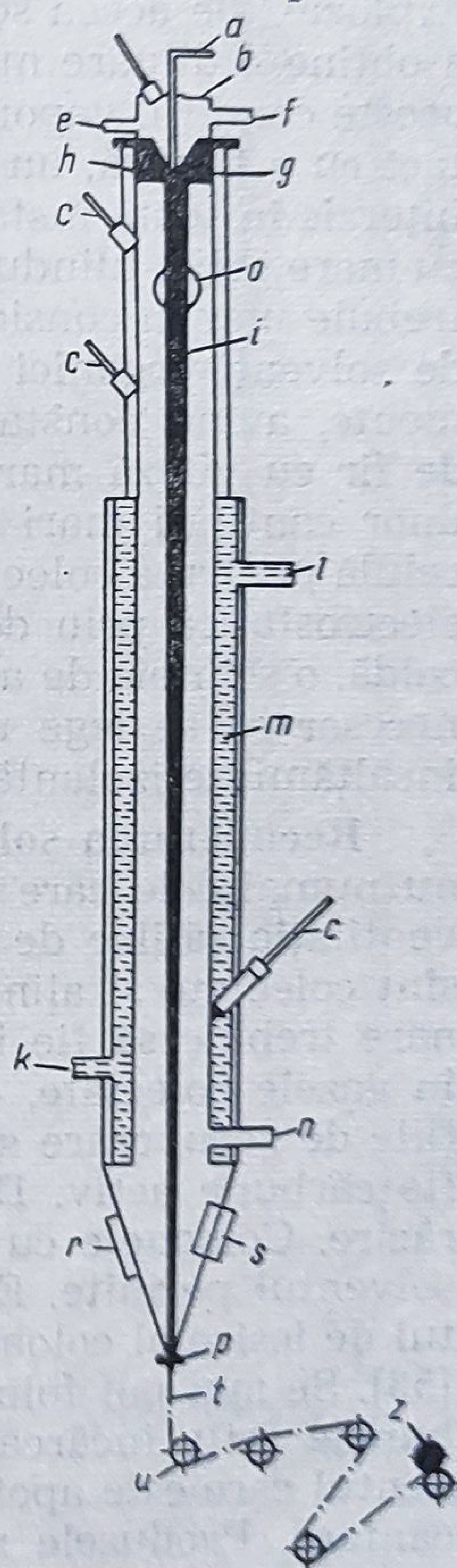


Fig. VI.15. Celulă clasică de filare uscată.

În dispozitivul prezentat, gazul de uscare curge în aceeaşi direcţie cu mănunchiul de filamente. Unele dispozitive lucrează cu curgerea gazului în contracurent, altele cu două sau mai multe intrări ale gazului de uscare, la diferite nivele ale celulei de uscare şi în sfîrşit altele lucrează cu două sau mai multe ieşiri ale gazului încărcat cu vapori de solvent. Chiar în cele mai bune condiţii, firul înfăşurat reţine totdeauna cantităţi notabile de solvent, care se evaporă în cea mai mare parte în timpul depozitării ulterioare. Totuşi o cantitate de solvent rezidual poate să rămînă definitiv în filamentele filate. Se pot folosi în acest caz metode analitice fine, de exemplu gaz cromatografia pentru a identifica solventul de filare, chiar în materialele textile din comerţ. Viteza de uscare a gazului trebuie calculată cu multă grijă din cauza pericolelor de explozie. În nici un punct din celulă concentraţia vaporilor de solvent nu trebuie să atingă limitele de explozie, cînd se foloseşte aerul ca gaz de uscare. Aceste limite sînt indicate în tabelul VI.2 pentru solvenţii cei mai uzuali la filarea uscată.

TABELUL VI.2

Limitele aproximative de explozie a unor solvenţi folosiţi în procedeul de filare uscată

Solventul	Limita de explozie, g/m³	
	inferioară	superioară
Acetonă	52–60	300– 310
Sulfură de carbon	30–35	1 550–1 600
Acetonă-sulfură de carbon (1 : 1)	98,3	329,3
Dimetilformamidă	50–55	200–250

Depăşirea limitei superioare face inevitabilă intrarea în domeniul de explozie. De aceea se recomandă a se rămîne sub limita inferioară, pentru a obţine o diluare mare a vaporilor de solvent în gazul care iese. Chiar în aceste condiţii, vaporii de solvent evaporat sînt inflamabili cînd vin în contact cu o flacără, un vîrf incandescent sau o scînteie. Deci fumatul trebuie interzis în toată instalaţia şi reparaţiile care implică sudarea trebuie făcute cu mare grijă, luîndu-se precauţii speciale contra incendiului. În sfîrşit, mai trebuie luat în considerare pericolul datorit scînteilor electrostatice. Tonele de solvenţi organici care trec prin conducte, împreună cu tonele de filamente, avînd constantă dielectrică ridicată, care alunecă pe conducătorii de fir cu viteză mare, creează condiţii foarte favorabile pentru generarea unor cantităţi mari de electricitate statică. Cînd un muncitor deschide o celulă pentru a colecta mănunchiul de filamente, el poate provoca o scînteie electrostatică prin descărcarea materialului electrizat. Deşi nu este foarte caldă, o scînteie de acest fel poate inflama vaporii de solvent. De aceea este necesar să se lege maşinile cu grijă la pămînt, iar muncitorii să poarte încălţăminte izolantă cu talpă de cauciuc.

Recuperarea solvenţilor. Toate gazele încărcate cu vapori de solvent, nu numai cele care ies din celula de filare, ci toate gazele care ies de la ventilaţia sălilor de preparare a soluţiei de filare, de filtrare şi de filare, sînt colectate şi alimentate la dispozitivele de recuperare, a căror funcţionare trebuie să fie ireproşabilă, avînd în vedere diluţia mare a vaporilor în gazele colectate, cît şi cantitatea şi preţul solvenţilor utilizaţi. Instalaţiile de recuperare sînt foarte diferite şi folosesc fie coloane cu barbotare, fie cărbune activ. De asemenea, se pot condensa vaporii de solvent prin răcire. Coloanele cu barbotare sînt umplute de obicei cu apă, atunci cînd solventul permite. Este interesant în cazul dimetilformamidei că în punctul de ieşire al coloanei umplute cu apă concentraţia poate atinge 70—80% [53]. Se mai pot folosi şi lichide organice cu punct de fierbere ridicat. Cărbunele activ încărcat cu solvent este tratat cu abur pentru a extrage solventul care este apoi colectat fie sub forma unei soluţii apoase, fie prin decantare. Produsele recuperate, obţinute prin barbotare, cu cărbune activ sau prin răcire, trebuie rectificate printr-o nouă distilare. Acest procedeu este cel mai ieftin cînd concentraţia solventului este ridicată şi căldura

latentă de evaporare a părţii care trebuie distilată este redusă. Fără îndoială că sala de distilare impune o deosebită grijă în ce priveşte pericolul de aprindere şi explozie.

Pierderile de solvent şi deci costul producţiei, depind în mare măsură de colectarea şi recuperarea vaporilor în toate punctele instalaţiei. Totuşi anumite pierderi rămîn inevitabile. Se admite în general că într-o fabrică de fire acetat bine condusă, pierderile totale de acetonă nu trebuie să depăşească 10—12% din greutatea firului condus.

VI. 5.2.2. Celula de filare cu circuit închis

Ideea de a recupera solventul de filare în imediata apropiere a punctului său de evaporare este desigur foarte atrăgătoare [54]. Costul şi modul de lucru al acestor dispozitive au fost multă vreme un obstacol în calea dezvoltării lor tehnice. Cu 25 de ani în urmă a fost construit un dispozitiv interesant [55] care a intrat în prezent în practica industrială şi care pare să aibă o aplicare generală la filarea uscată pentru diferiţi polimeri şi solvenţi ca acetat (acetonă), clorofibre, (acetonă plus sulfură de carbon) şi fibre acrilice (dimetilformamidă). Acest dispozitiv este prezentat în figura VI.16. Pe această figură *1* şi *2* sînt similare cu celula de filare convenţională cu manta de încălzire, deosebirea fiind că nu se trece un gaz cald prin ele. Circulaţia gazului care conţine solventul se face în special prin fricţiunea filamentelor în mişcare cu mediul gazos, eventual ajutată printr-un efect termosifon. Ţevile de răcire *3* şi *4* au pereţi dubli şi sînt menţinute la temperaturi scăzute (în general între 0 şi 20 °C) şi sînt montate sub celula de filare *2*. Solventul se condensează în aceste părţi şi poate fi scos prin *5*. Ţeava cu pereţi dubli *6* preîncălzeşte gazul care circulă şi care nu este complet liber de solvent (depinzînd de temperaturile din *3* şi *4* şi de presiunea vaporilor de solvent la aceste temperaturi), înainte de a se reîntoarce la celula de filare *2*. O fereastră *7* permite observarea filierei şi firul uscat este extras aşa cum se vede în figură, printr-o fantă între celula de filare şi ţeava de răcire *3*.

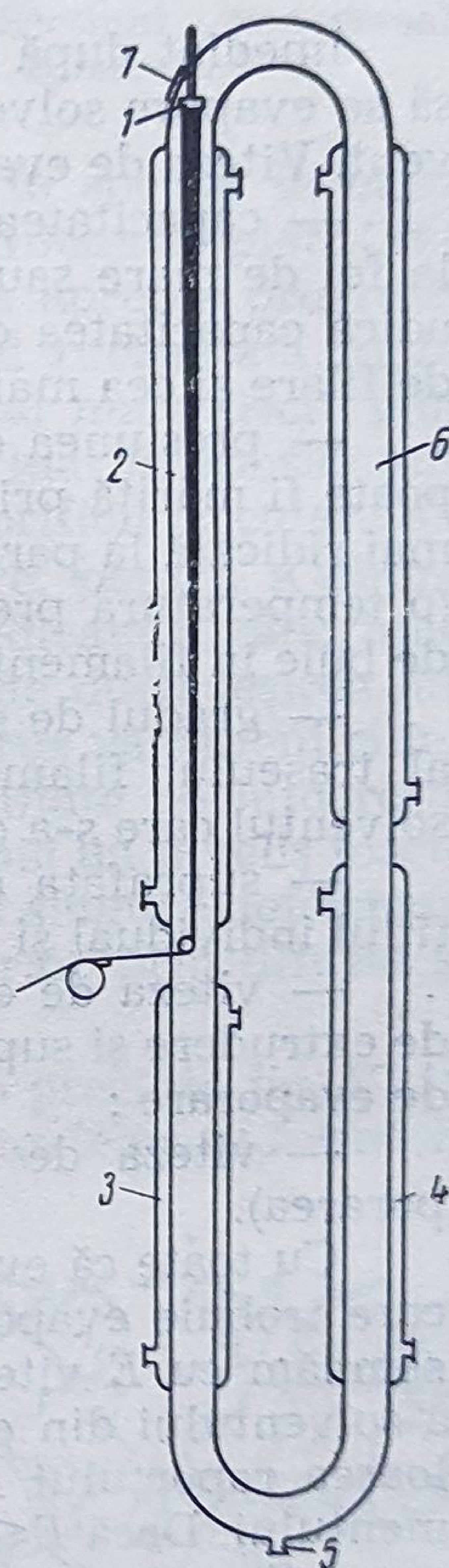


Fig. VI.16. Celula de filare uscată cu circuit închis :

1 — filiera; *2*, *6* — zona de încălzire; *3* — ieşirea din celula de filare a fibrei; *4* — zona de răcire; *5* — recordul pentru evacuarea solvenţilor lichefiaţi.

La funcţionarea unui asemenea dispozitiv, este important să nu existe pierderi de presiune la curgerea gazului datorită trecerilor înguste. Diametrul celulei şi al ţevilor nu trebuie să constituie o gîtuire şi trebuie să fie suficient de mare pentru a permite de-

latentă de evaporare a părţii care trebuie distilată este redusă. Fără îndoială că sala de distilare impune o deosebită grijă în ce priveşte pericolul de aprindere şi explozie.

Pierderile de solvent şi deci costul producţiei, depind în mare măsură de colectarea şi recuperarea vaporilor în toate punctele instalaţiei. Totuşi anumite pierderi rămîn inevitabile. Se admite în general că într-o fabrică de fire acetat bine condusă, pierderile totale de acetonă nu trebuie să depăşească 10—12% din greutatea firului condus.

VI. 5.2.2. Celula de filare cu circuit închis

Ideea de a recupera solventul de filare în imediata apropiere a punctului său de evaporare este desigur foarte atrăgătoare [54]. Costul şi modul de lucru al acestor dispozitive au fost multă vreme un obstacol în calea dezvoltării lor tehnice. Cu 25 de ani în urmă a fost construit un dispozitiv interesant [55] care a intrat în prezent în practica industrială şi care pare să aibă o aplicare generală la filarea uscată pentru diferiţi polimeri şi solvenţi ca acetat (acetonă), clorofibre, (acetonă plus sulfură de carbon) şi fibre acrilice (dimetilformamidă). Acest dispozitiv este prezentat în figura VI.16. Pe această figură *1* şi *2* sînt similare cu celula de filare convenţională cu manta de încălzire, deosebirea fiind că nu se trece un gaz cald prin ele. Circulaţia gazului care conţine solventul se face în special prin fricţiunea filamentelor în mişcare cu mediul gazos, eventual ajutată printr-un efect termosifon. Ţevile de răcire *3* şi *4* au pereţi dubli şi sînt menţinute la temperaturi scăzute (în general între 0 şi 20 °C) şi sînt montate sub celula de filare *2*. Solventul se condensează în aceste părţi şi poate fi scos prin *5*. Ţeava cu pereţi dubli *6* preîncălzeşte gazul care circulă şi care nu este complet liber de solvent (depinzînd de temperaturile din *3* şi *4* şi de presiunea vaporilor de solvent la aceste temperaturi), înainte de a se reîntoarce la celula de filare *2*. O fereastră 7 permite observarea filierei şi firul uscat este extras aşa cum se vede în figură, printr-o fantă între celula de filare şi ţeava de răcire *3*.

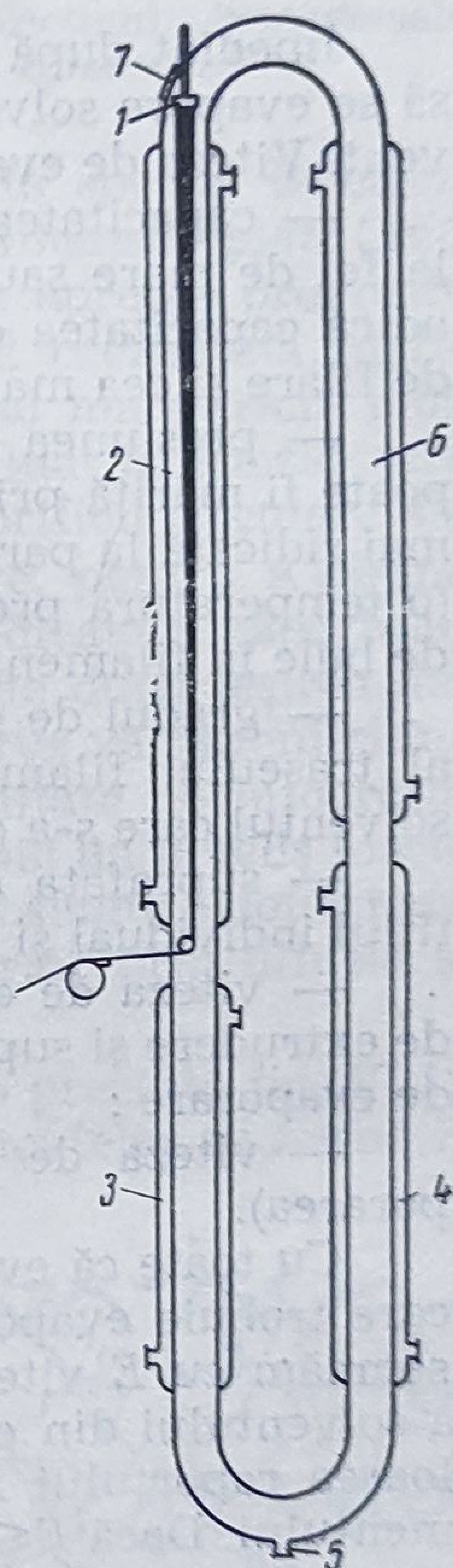


Fig. VI.16. Celula de filare uscată cu circuit închis:

1 — filiera; *2*, *6* — zona de încălzire; *3* — ieşirea din celula de filare a fibrei; *4* — zona de răcire; *5* — recordul pentru evacuarea solvenţilor lichefiaţi.

La funcţionarea unui asemenea dispozitiv, este important să nu existe pierderi de presiune la curgerea gazului datorită trecerilor înguste. Diametrul celulei şi al ţevilor nu trebuie să constituie o gîtuire şi trebuie să fie suficient de mare pentru a permite de-

a permite deplasarea gazelor prin întregul circuit, în special prin frecarea filamentelor. Un dispozitiv de acest fel economisește investiția pentru recuperarea vaporilor de solvent. Se poate întîmpla să fie necesară rectificarea solventului condensat, dar în acest caz ar fi de separat numai o proporție foarte redusă de impurități cu alte cuvinte procedeul este economic. Ceea ce este mai important este că folosirea se pare să fie de un deosebit interes pentru solvenții foarte inflamabili sau toxici ca sulfura de carbon.

VI.5.2.3. Teoria formării filamentului

Imediat după ieșirea din orificiul filierei, din fiecare filament începe să se evapore solventul și mediul înconjurător se încarcă cu vapori de solvent. Viteza de evaporare este funcție de :

— capacitatea de reținere a solventului de către polimer, care este la fel de mare sau chiar mai mare decît concentrația soluției de filare — adică capacitatea de reținere este cea mai mică la partea de sus a celulei de filare și cea mai mare la partea de jos ;

— presiunea de vapori a solventului în gaz la temperaturile de lucru poate fi mărită prin ridicarea temperaturii, aceasta fiind în mod avantajos mai ridicată la partea de jos, cu scopul de a micșora capacitatea de reținere (o temperatură prea ridicată la partea de sus va avea ca urmare formarea de bule în filament) ;

— gradul de saturare al gazului cu vapori de solvent în fiecare punct al traseului filamentelor, depinde de puritatea gazului alimentat și de solventul care s-a evaporat deja în punctul considerat ;

— suprafața de evaporare (adică diametrul) care depinde numai de titlul individual și de gradul de uscare în punctul considerat ;

— viteza de extrudere, în acest caz un raport mai mare între viteza de extrudere și suprafața de evaporare stimulează schimburile și deci viteza de evaporare ;

— viteza de circulație a gazului (o viteză mai mare ajutînd evaporarea).

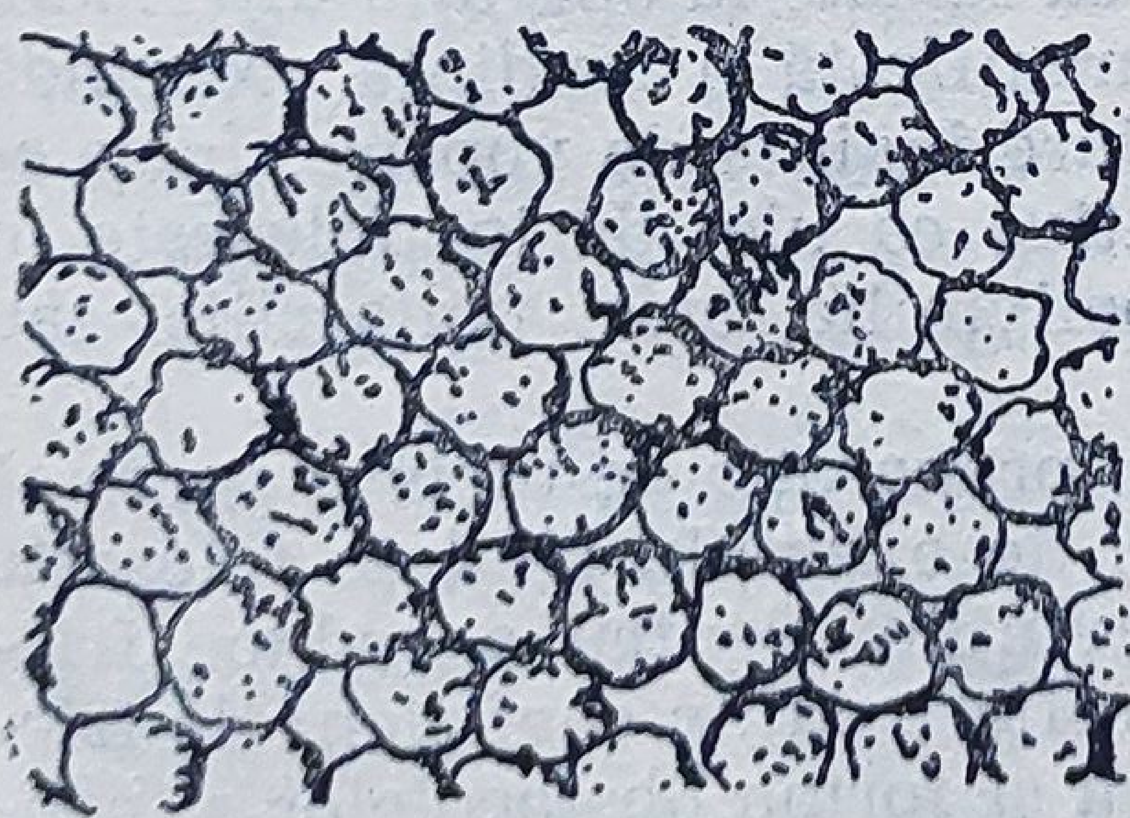
Cu toate că evaporarea este numai un fenomen de suprafață, solventul care trebuie evaporat există în întreaga secțiune a filamentului. Dacă însemnăm cu E viteza de evaporare la suprafață și cu v viteza de difuzie a solventului din centrul filamentului către suprafața sa, observăm că valoarea raportului E/v va determina natura procesului de formare a filamentului. Dacă $E \leqslant v$, uscarea filamentelor se va face foarte uniform și concentrația solventului (și deci toate caracteristicile fizice) va fi aceeași în fiecare punct, atît în centrul cît și la suprafața filamentelor care se formează. În acest caz, secțiunea transversală a filamentelor va fi circulară așa cum se întîmplă și în procedeul de filare din topitură. Dacă $E > v$, se va produce un înveliș de suprafață din polimer relativ uscat, a cărui grosime și duritate va crește direct proporțional cu creșterea raportului E/v. Imediat ce acest înveliș s-a uscat în oarecare măsură, dimensiunea sa este

definitiv fixată și el poate fi comparat cu un tub de cauciuc care conține soluția de filare. Este evident că, pe măsură ce solventul remanent în soluția de filare continuă să difuzeze prin înveliș pentru a se evapora, volumul inclus în tubul de înveliș se reduce și ca urmare învelișul va fi deformat longitudinal, la fel ca tubul de cauciuc care este mai mult sau mai puțin evacuat. Cînd învelișul se formează repede și miezul rămîne relativ lichid, adică cu o valoare ridicată a raportului E/v și în special în cazul unei soluții de filare relativ diluată, rezultatul este un filament plat. Cînd valoarea raportului E/v scade, secțiunea filamentului se apropie progresiv de un cerc. O valoare medie dă secțiunea transversală prezentată în figura VI.17, iar o valoare a raportului E/v numai puțin mai mare decît 1 dă secțiunile transversale din fig. VI.18 *a*, *b*. Pînă acum am luat în considerare numai cazul filamentelor inițial cilindrice, care ies din orificii circulare ale filierelor. Cînd se folosesc secțiuni speciale, necirculare, pentru a obține filamente cu forme speciale, este necesară o valoare ridicată a raportului E/v. Dacă nu se formează un înveliș rigid, foarte repede după ieșirea din aceste orificii speciale, filamentul vîscos (dar lichid) extrus va deveni cilindric, datorită tensiunii superficiale. În această eventualitate ne întoarcem la cazul precedent. Pe de altă parte, dacă se formează rapid un înveliș foarte rigid acesta are o tendință de a păstra forma inițială, cu singura deformare datorită reducerii volumului soluției de filare din interior prin difuzia și evaporarea solventului.



Fig. VI.17. Secțiuni transversale în filament.

O ilustrare foarte bună a acestui fenomen general o prezintă fig. VI.19 care arată cazul orificiilor pătrate pentru obținerea filamentelor cu forma *H*



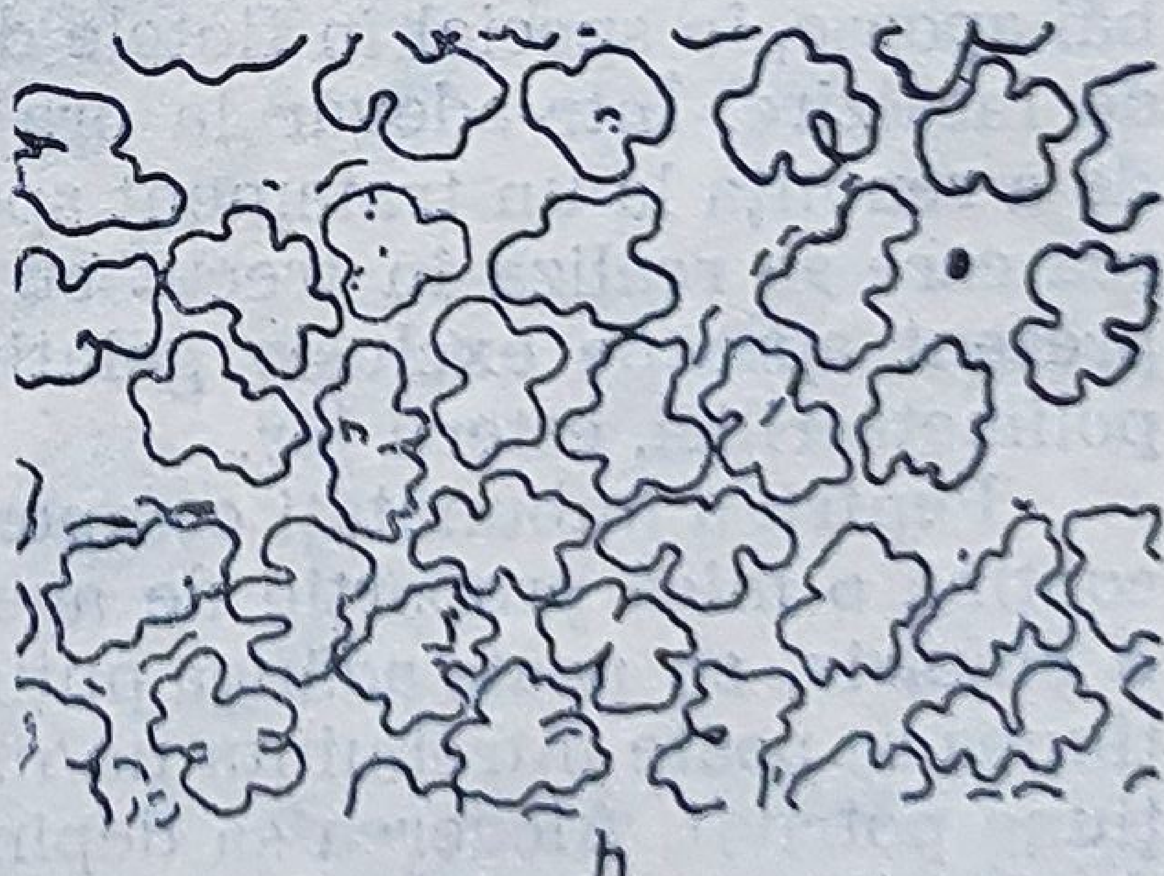


Fig. VI.18, *a*, *b*. Diferite secțiuni transversale ale filamentului.

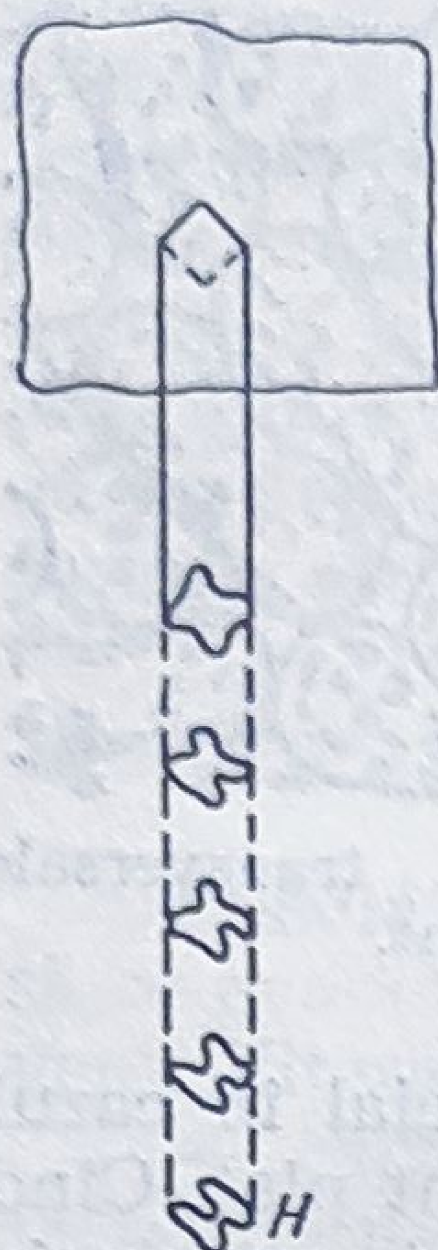


Fig. VI.19. Evoluția secțiunii transversale a filamentului în timpul uscării în cazul orificiilor pătrate.

[56]. S-a observat că cu orificiul de formă pătrată și în aceleași condiții de filare, forma H a filamentelor trece într-o formă X dacă diagonalele orificiilor pătrate sînt substanțial orientate de-a lungul razei filierei [57].

VI.5.3. *Bobinarea*

După ieșirea din celula de filare, firul este uleiat înainte de bobinare. Uleierea se poate face cu o compoziție de lubrefiere pură, cu o soluție organică sau o emulsie apoasă a acestei compoziții, în legătură cu dispozitivul de bobinare și cu condițiile impuse.

Multă vreme compozițiile de lubrefiere s-au bazat pe uleiuri vegetale eventual oxidate cum ar fi uleiul de sămînță de bumbac cu săpun sau alte medii de dispersare. În prezent majoritatea compozițiilor de lubrefiere au la bază ulei mineral.

Scopul uleierii este :

— îmbunătățirea coeziunii înfășurărilor ;

— reducerea coeficientului de fricțiune al firului pe toate obstacolele și pe conducătorii de fir pe care trebuie să alunece în timpul prelucrării ulterioare ;

— reducerea formării electricității statice pe fir ca urmare a fricțiunii și prelucrării ulterioare.

Aceste obstacole sau conducători de fir sînt într-adevăr în primul rînd cele ale dispozitivului de bobinare, dar trebuie luate în considerare și cele care lucrează ulterior. De exemplu se impune o uleiere specială la bobinare pe bobine conice, bobinarea bătăturii, urzire, tricotare sau texturare. În plus, compoziția de uleiere trebuie să prezinte stabilitate bună la îmbătrînire în condiții de depozitare normale, dar să poată fi îndepărtată ușor în băi apoase, în special în flotele de vopsire și să reziste la operația ulterioară de încălzire. Într-adevăr la ora actuală se manifestă o tendință crescîndă de a renunța la un tratament special de spălare înainte de vopsire. Încleierea care se realiza în trecut cu uleiuri sicative ca ulei de in, folosește în prezent aproape exclusiv gelatină, alcool polivinilic, acizi poliacrilici sau polimetacrilici, esterii lor.

Pentru a îmbunătăți compoziția bobinei, preparația de uleiere poate să conțină o mică proporție de agent de lipire, de exemplu cînd se folosește o emulsie, se poate adăuga puțin alcool polivinilic. Pentru a reduce fricțiunea se poate întrebuința un mediu de lubrefiere cu un coeficient de fricțiune potrivit. Alegerea sa depinde de natura și forma obstacolelor și conducătorilor de fir. De exemplu, aceeași compoziție de lubrefiere poate avea coeficienți de fricțiune foarte diferiți pe oțel și pe ceramică. Pentru a pre-

veni generarea electricității, se oferă în prezent o mare varietate de produși antistatici, esteri fosforici organici. Se impune o alegere cu grijă între diferiții produși posibili pentru a realiza stabilitatea la îmbătrînire. Se vor evita uleiurile de lubrefiere. O proporție ridicată de ulei mineral pare să fie interesantă pentru a îmbunătăți caracteristicile de fricțiune. Dar aceasta are un efect defavorabil asupra spălării, în special dacă spălarea trebuie să se facă simultan cu vopsirea sau într-un volum mic. Experiența este singurul ghid pentru alegerea unei compoziții de uleiere care va rezista la operațiile ulterioare de încleiere. Uleierea firului se face, indiferent de compoziția folosită, prin alunecarea pe o rolă de uleiere, după cum se vede în fig. VI.1.

La filarea uscată se folosesc două tipuri de bobinare : *bobinarea paralelă* și *bobinarea prin răsucire.*

La bobinarea paralelă firul uleiat este depus pe o bobină a cărei axă longitudinală este perpendiculară pe direcția medie a firului. Un conducător de fir mișcat alternativ conduce firul de-a lungul lungimii bobinei formînd un colac cilindric pe bobină, dacă amplitudinea mișcării alternative a conducătorului de fir este constantă. O scădere progresivă a amplitudinii mișcării alternative conduce la un colac cu capete conice. Asemenea bobine sînt mai ușor de transportat și utilizat, dar este necesar să se regleze din nou amplitudinea maximă la fiecare schimbare a bobinei. Viteza periferică de bobinare trebuie să fie constantă, ceea ce se realizează fie cu ajutorul unui cilindru de antrenare, după cum arată fig. VI.20, fie cu ajutorul unui dispozitiv mai complicat, cu reglare comandată de tensiunea firului sau de grosimea înfășurării. Uneori două fire pot fi înfășurate pe aceeași bobină, dînd ceea ce se numește „colaci dubli". Cu acest dispozitiv de bobinare, filamentele individuale ale firului rămîn paralele între ele.

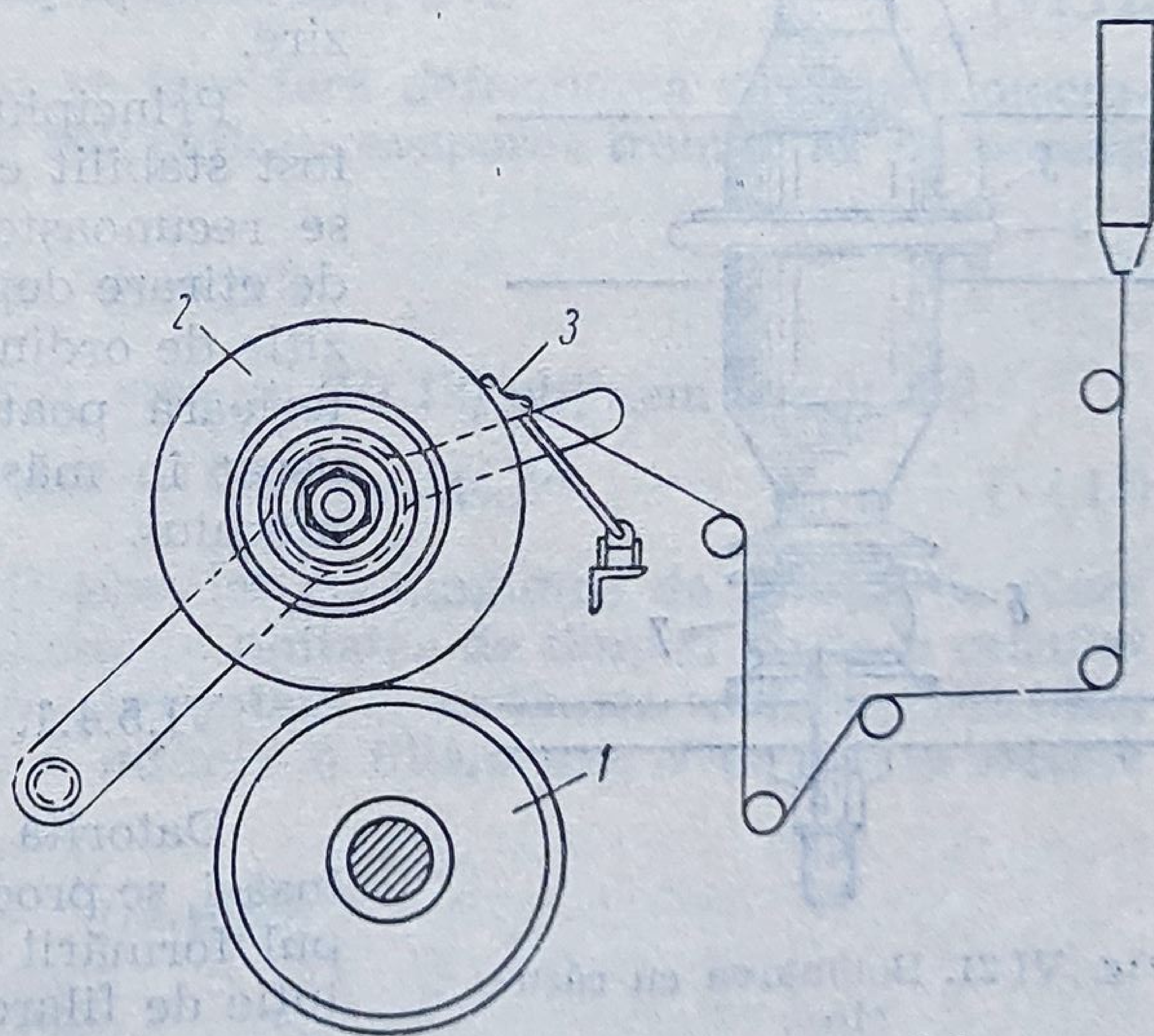


Fig. VI.20. Schema bobinării paralele :
1 — rolă de antrenare; 2 — bobina cu fir; 3 — conducător de fir cu mișcare alternativă.

La bobinarea cu răsucire firul uleiat este alimentat cu viteză constantă pe un fus vertical (sau uneori într-o oală) care se rotește de-a lungul axei sale, cu mijloace pentru a-i conferi o răsucire înainte de a se depune pe colac. La dispozitivul cu fus vertical, răsucirea poate fi obținută prin frecarea pe un

veni generarea electricităţii, se oferă în prezent o mare varietate de produşi antistatici, esteri fosforici organici. Se impune o alegere cu grijă între diferiţii produşi posibili pentru a realiza stabilitatea la îmbătrînire. Se vor evita uleiurile de lubrefiere. O proporţie ridicată de ulei mineral pare să fie interesantă pentru a îmbunătăţi caracteristicile de fricţiune. Dar aceasta are un efect defavorabil asupra spălării, în special dacă spălarea trebuie să se facă simultan cu vopsirea sau intr-un volum mic. Experienţa este singurul ghid pentru alegerea unei compoziţii de uleiere care va rezista la operaţiile ulterioare de încleiere. Uleierea firului se face, indiferent de compoziţia folosită, prin alunecarea pe o rolă de uleiere, după cum se vede în fig. VI.1.

La filarea uscată se folosesc două tipuri de bobinare : *bobinarea paralelă* şi *bobinarea prin răsucire.*

La bobinarea paralelă firul uleiat este depus pe o bobină a cărei axă longitudinală este perpendiculară pe direcţia medie a firului. Un conducător de fir mişcat alternativ conduce firul de-a lungul lungimii bobinei formînd un colac cilindric pe bobină, dacă amplitudinea mişcării alternative a conducătorului de fir este constantă. O scădere progresivă a amplitudinii mişcării alternative conduce la un colac cu capete conice. Asemenea bobine sînt mai uşor de transportat şi utilizat, dar este necesar să se regleze din nou amplitudinea maximă la fiecare schimbare a bobinei. Viteza periferică de bobinare trebuie să fie constantă, ceea ce se realizează fie cu ajutorul unui cilindru de antrenare, după cum arată fig. VI.20, fie cu ajutorul unui dispozitiv mai complicat, cu reglare comandată de tensiunea firului sau de grosimea înfăşurării. Uneori două fire pot fi înfăşurate pe aceeaşi bobină, dînd ceea ce se numeşte „colaci dubli". Cu acest dispozitiv de bobinare, filamentele individuale ale firului rămîn paralele între ele.

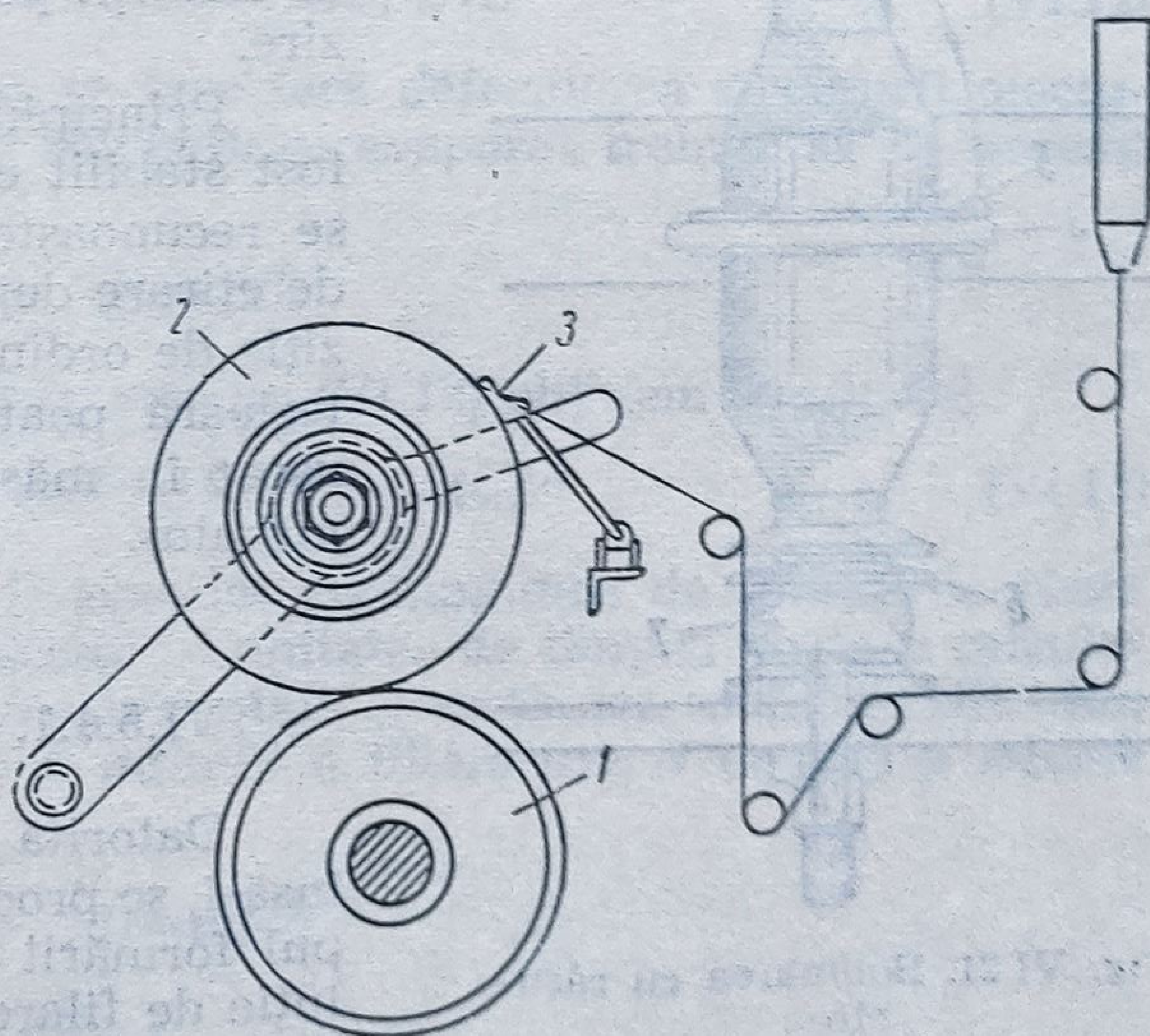


Fig. VI.20. Schema bobinării paralele :
1 — rolă de antrenare; 2 — bobina cu fir; 3 — conducător de fir cu mişcare alternativă.

La bobinarea cu răsucire firul uleiat este alimentat cu viteză constantă pe un fus vertical (sau uneori într-o oală) care se roteşte de-a lungul axei sale, cu mijloace pentru a-i conferi o răsucire înainte de a se depune pe colac. La dispozitivul cu fus vertical, răsucirea poate fi obţinută prin frecarea pe un

cap (montat la partea de sus a fusului), sau trecînd printr-un cursor care se rotește ghidat pe un inel concentric orizontal, la fel ca la un dispozitiv de răsucire convențional (fig. VI.21). Filamentele din firul rezultat au o ușoară răsucire, foarte favorabilă pentru a realiza o bună coeziune a bobinelor, care permite utilizarea unui sistem de uleiere cu alunecare mai mare și realizarea unor bobine foarte mari.

Alimentarea firului pe fus sau în oală se deplasează alternativ între partea superioară și inferioară a înfășurării printr-o mișcare verticală a capului sau inelului (sau unui tub de debitare interior, în cazul oalelor). Forma înfășurării poate fi calculată pe baza legii mișcării verticale alternative. Răsucirea firului diferă foarte puțin între stratul interior și cel exterior.

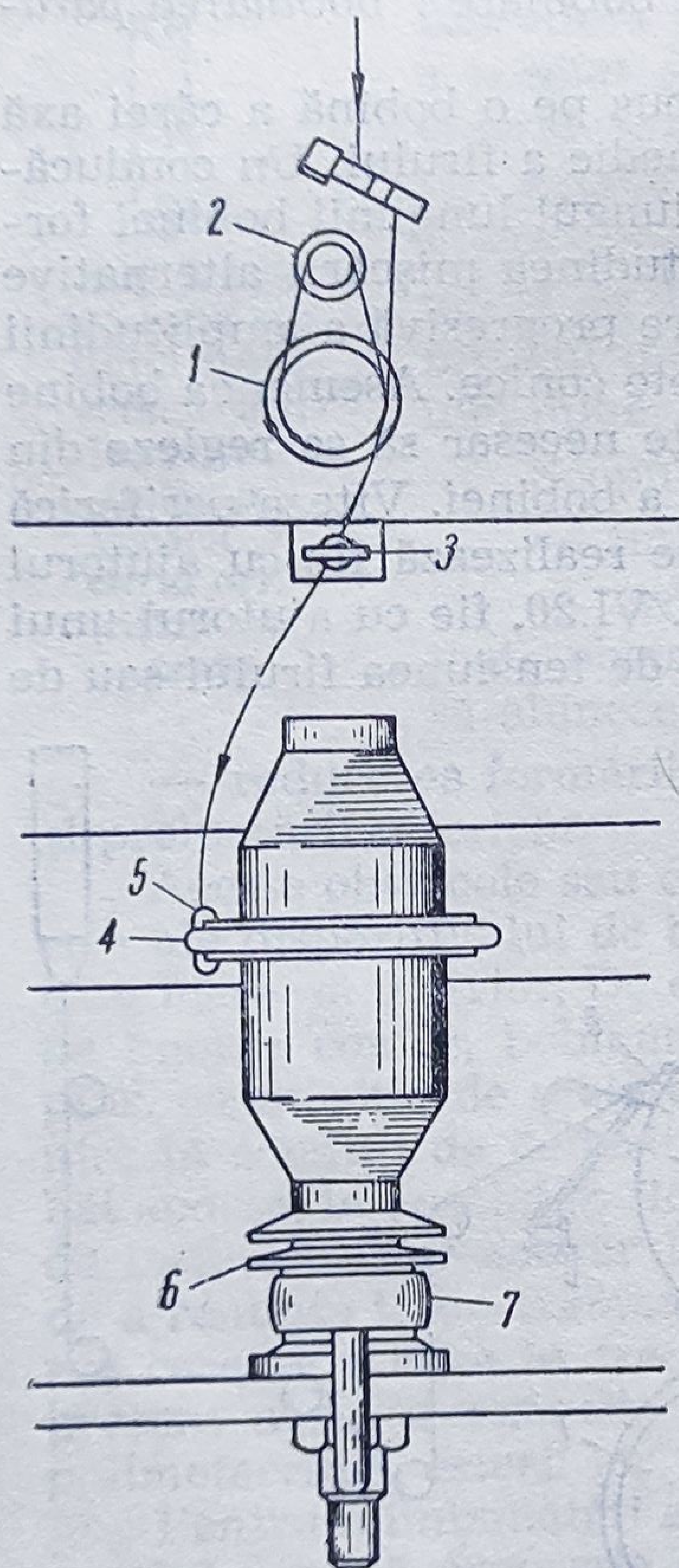


Fig. VI.21. Bobinarea cu răsucire :

1, 2 — role de alimentare; 3 — conducător de fir; 4 — inel; 5 — cursor; 6, 7 — fusul care se rotește și dispozitivul său de antrenare.

VI.5.4. *Etirarea*

Este cunoscut că pentru a atinge calitățile lor optime fibrele sintetice trebuie supuse la o etirare considerabilă (pînă la de 10—15 ori lungimea lor inițială) aplicată pe firele uscate și solidificate. O asemenea etirare ulterioară mai poate fi aplicată și la anumite fibre artificiale ca acetat, în condiții potrivite de umflare sau încălzire.

Principiul de bază al etirării la cald a fost stabilit cu mult timp în urmă [58] și se recunoaște în prezent că temperatura de etirare depinde de temperatura de tranziție de ordinul al doilea [59]. Etirarea ulterioară poate fi aplicată la firele filate uscat în măsura permisă de natura polimerului.

VI.5.4.1. Etirarea de filare

Datorită procesului de filare uscată însăși, se produce o oarecare etirare în timpul formării filamentului. Șuvițele de soluție de filare ieșite din orificiile filierelor sînt suficient de vîscoase pentru a avea coeziune și suficient de lichide pentru a fi deformate cu ușurință. Ele sînt supuse la o

alungire longitudinală, întîi datorită gravitației și apoi datorită efectelor bobinării cu viteză mare.

Considerînd volumul V al cilindrului de soluție de filare din orificiul filierei și concentrația volumetrică a soluției de filare C, volumul V_p al polimerului în cilindru va fi :

$$V_p = V \cdot C$$

Dacă L este lungimea unui cilindru dat și D diametrul orificiului

$$V = \pi D^2 \cdot L/4$$

și

$$V_p = \pi D^2 \cdot L \cdot C/4 \quad \text{(VI.11)}$$

Dacă acest cilindru de soluție de filare este lăsat să se usuce liber se va obține un cilindru de polimer cu volumul V_p. Din diametrul d și lungimea l, se poate calcula volumul V_p din relația

$$V_p = \pi d^2 \cdot l/4$$

care, prin comparație cu ecuația (VI.11) dă

$$\pi d^2 \cdot l/4 = \pi D^2 \cdot L \cdot C/4$$

și

$$l = D^2 \cdot L \cdot C/d^2 = [D/d]^2 L \cdot C \quad \text{(VI.12)}$$

În condiții ideale, dacă uscarea se face fără deformarea structurii macromoleculară, contracția datorită solventului evaporat trebuie să fie aceeași în lungime și în lățime, și deci :

$$l/L = d/D$$

Introducînd această relație în ecuația (VI.12) obținem rezultatul :

$$l = (L/l)^2 L \cdot C = (L^3 C)^{1/3} = L(C)^{1/3} \quad \text{(VI.13)}$$

La filarea continuă, L poate fi asimilat cu lungimea de soluție de filare extrusă printr-un orificiu al filierei în unitatea de timp și poate fi calculat cu ușurință din soluția de filare alimentată și secțiunea totală a orificiilor. Dacă debitul unei pompe este v ml/min o filieră are N orificii și fiecare secțiune are p cm^2 :

$$L = v/Np$$

care aplicată la ecuația (VI.13) dă :

$$l = \frac{v\,(C)^{1/3}}{Np} \quad \text{(VI.14)}$$

Etirarea la filare corespunzătoare deformării cilindrului de polimer înfășurat cu viteza de filare S, exprimată în aceleași unități (cm/min) rezultă din relația :

$$\frac{S}{l} = \frac{S \cdot Np}{v\,(C)^{1/3}} \qquad \text{(VI.15)}$$

în care v este exprimat în ml/min, p în cm^2, iar S trebuie să fie exprimat în cm/min.

Etirarea la filare în celulele de filare uscată variază în raport cu polimerul filat, cu finețea filamentelor individuale, cu tipul de dispozitiv de filare și cu calitățile cerute firului. Valoarea sa variază de obicei între 1 și 3. În general, o etirare mai mare la filare conferă rezistență mai bună, dar efectul etirării nu este atît de important ca cel al etirării ulterioare a filamentelor solide, prin faptul că în soluția de filare sau în stare de gel, macromoleculele au tendința să alunece în loc de a fi deformate individual, așa cum este cazul în stare solidă.

VI.5.4.2. Etirarea ulterioară

Etirarea filamentelor solidificate poate fi aplicată la fire sau cabluri filate uscat ca și la fire filate din topitură în stare semitopită. Firul sau cablul este supus la condiții care să permită macromoleculelor să se îndrepte și să devină paralele, cu scopul de a mări gradul de cristalinitate. Aceste condiții pot fi obținute prin încălzire sau prin umflare.

Etirarea la cald. Acesta este un procedeu cunoscut de multă vreme, aplicat pentru prima dată la firele de acetat de celuloză. În prezent se admite că o structură sintetică sau semisintetică poate fi etirată cînd temperatura sa este cel puțin egală cu temperatura de tranziție de ordinul al doilea al polimerului. După cum se știe, această temperatură caracterizează o modificare a structurii care nu implică adsorbția sau emisia de căldură. S-au propus numeroase ipoteze cu privire la natura tranziției de ordinul al doilea. După Brown [60] ea corespunde unei topituri în stare lipicioasă a porțiunilor amorfe, în timp ce porțiunile cristaline rămîn neschimbate și rigide. În orice caz, pînă la temperatura de tranziție de ordinul al doilea structura macromoleculară este rigidă și greu de deformat. Peste această temperatură devine posibilă alinierea și paralelizarea macromoleculelor, astfel încît proporția cristalină să crească și numărul de legături de hidrogen să se mărească.

După cum se vede în tabelul VI.3 aceste temperaturi nu sînt atît de precise ca temperaturile de tranziție de primul ordin sau ca punctele de topire. Fiecare se întinde pe un domeniu relativ mare. Pe baza acestor valori, etirarea la cald a firelor compuse din oricare din acești polimeri are loc în zona de temperatură indicată.

Raportul de etirare ulterioară poate fi calculat mai ușor decît raportul de etirare la filare. El este teoretic egal cu raportul dintre viteza de

TABELUL VI.3.

Temperaturile de tranziție de ordinul al doilea a polimerilor filabili

Polimerul	Temperatura, °C
Acetat de celuloză	180
Policlorură de vinil	70—80
Poliamidă	—30→+45
Poliester	60— 80
Poliacrilonitril	80—100

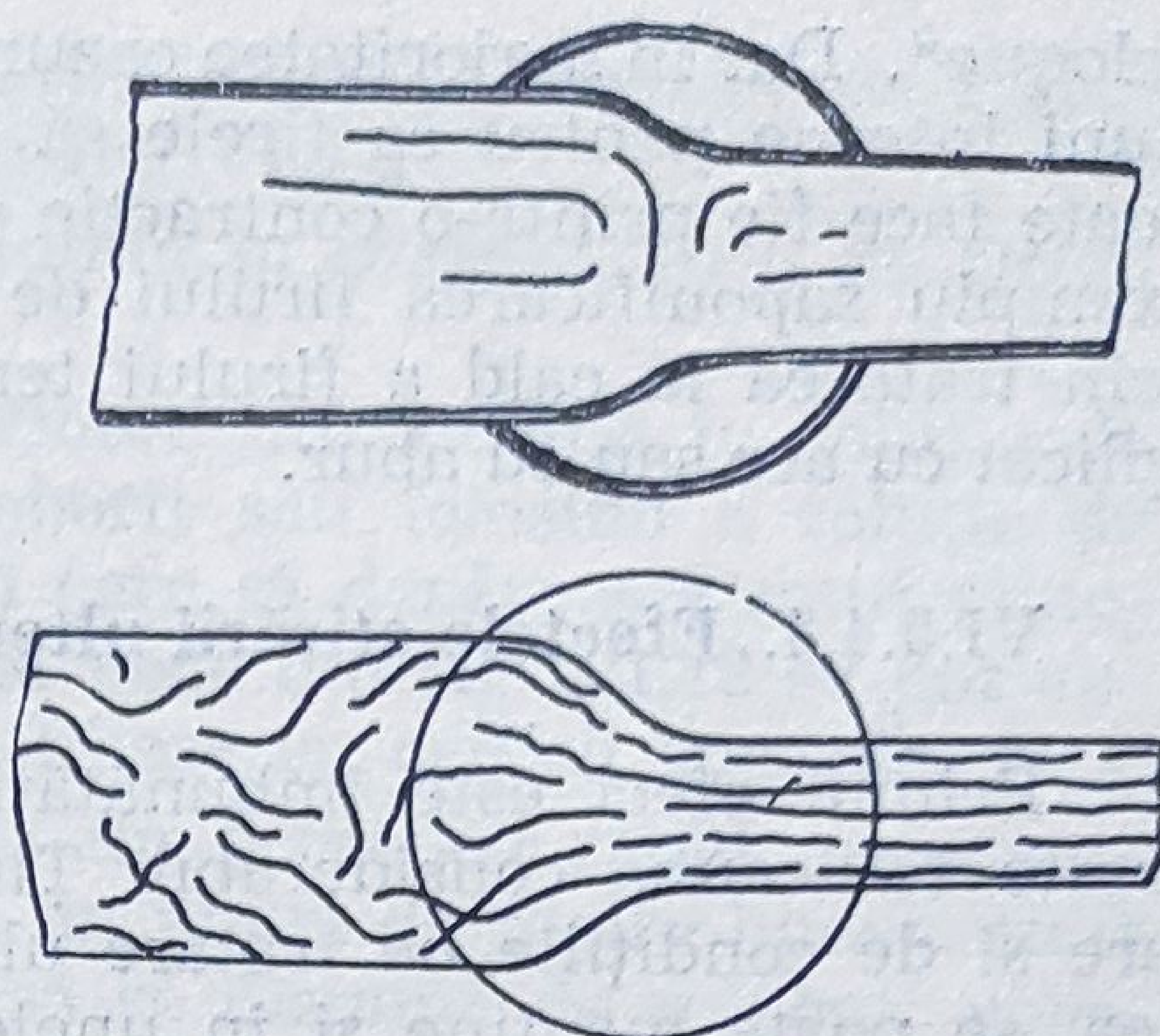


Fig. VI.22. Punct de stricțiune la etirarea la cald.

bobinare a dispozitivului de etirare și viteza de alimentare a firului la acest dispozitiv, cu condiția să nu se producă deloc alunecarea firului. Raportul de etirare este egal cu titlul firului înainte de etirare, împărțit la titlul firului etirat. În practica industrială, raportul de etirare ulterioară variază în limite largi, în raport cu materialul textil, cu condițiile de filare înainte de etirare și cu calitățile dorite. Etirarea ulterioară la cald poate fi aplicată într-o celulă încălzită, în aer, abur sau alte fluide inactive, sau prin alunecare pe un știft sau o placă încălzită. Cînd firul încălzit trece pe un punct de fricțiune sau pe orice altă sursă de schimbare a tensiunii aplicate, acțiunea de etirare este în general localizată pe acest punct, după cum arată fig. VI.22.

Etirarea ulterioară este aplicată uneori la firele tip acetat pentru scopuri speciale. Acetatul este saponificat și dă fire cu denumirea Fortisan, avînd tenacitate mare și alungire la rupere mică și care sînt folosite numai pentru aplicații tehnice limitate. Pe de altă parte, clorofibrele, fibrele acrilice și de alcool polivinilic sînt supuse la raporturi de etirare ulterioare mari, variind între 4 și 15.

Etirarea în stare umflată. Acest procedeu are o utilizare mai limitată. Aplicarea sa este mai dificilă, mai costisitoare și se face cu viteze reduse. Deși a fost tratat în literatură [61] pare să nu mai fie aplicat.

VI.5.4.3. Fixarea filamentelor etirate ulterior

Această fixare este dorită în general deoarece tensiunile interne ale structurii macromoleculare deformate conferă filamentelor tendința de a se contracta în oarecare măsură, fie încet la temperaturi obișnuite, fie foarte rapid și în proporții considerabile, dacă sînt încălzite. Această tendință este uneori foarte utilă pentru a obține, cu ajutorul unor structuri potrivite, materialele cu efecte de relief, cunoscute sub denumirea de

„cloque". Dar în majoritatea cazurilor este de dorit să se relaxeze aceste tensiuni interne pentru ca firele să aibă stabilitate dimensională. Fixarea se poate face fie printr-o contracţie dorită, fie printr-un tratament chimic de exemplu saponificarea firului de acetat etirat în procedeul Fortisan, fie prin tratarea la cald a firului tensionat. Acest tratament termic poate fi aplicat cu aer sau cu abur.

VI.5.4.4. Efectele etirării ulterioare

Primul efect este îmbunătăţirea caracteristicilor firului. Tenacitatea creşte totdeauna considerabil. Ţinînd seama de tipul de polimer, de filare şi de condiţiile de tratare ulterioară, alungirea de rupere poate scădea, se poate menţine şi în unele cazuri poate creşte în oricare măsură. La majoritatea fibrelor sintetice, etirarea ulterioară este o parte necesară a prelucrării şi ea conferă firului principalele sale calităţi. De exemplu, firul PVC proaspăt ieşit din celula de filare are tenacitate şi alungire reduse. El trebuie etirat ulterior pentru a obţine tenacitatea sa cunoscută, de circa 2,7 g/den, cu o alungire de rupere de circa 15%. Cazurile firelor acrilice şi de alcool polivinilic sînt similare. Un raport de etirare ulterioară prea ridicat poate avea ca urmare fire de calitate inferioară, dacă structura macromoleculară supusă unor tratamente excesive, a căpătat anumite discontinuităţi.

Fire speciale. Se cunoaşte posibilitatea de a se obţine diferite filamente, folosind filiere cu orificii de forme speciale. Prin filarea uscată se mai pot obţine numeroase alte efecte speciale. Cele mai cunoscute sînt firele cu titlul variabil periodic sau statistic, care pot fi obţinute variind brusc alimentarea filierei cu soluţia de filare sau viteza de bobinare, sau amîndouă. Firele poartă denumirea de fire cu îngroşări. De asemenea este posibil să se fileze un fir cu filamente avînd titluri diferite, folosind o filieră cu orificii de diferite secţiuni. Această tehnologie de filare este încă dificilă.

Altă posibilitate a filării uscate constă în producerea firelor la care fiecare filament este compus din două straturi longitudinale diferite. Încă în anul 1938 a fost elaborat un procedeu de filare a filamentelor bicomponente, în straturi concentrice [62], iar în 1942 s-a găsit posibilitatea de a obţine filamente la care secţiunea transversală avea două straturi diferite, unul lîngă altul [63]. Aplicînd acest principiu la filamente cu sec-

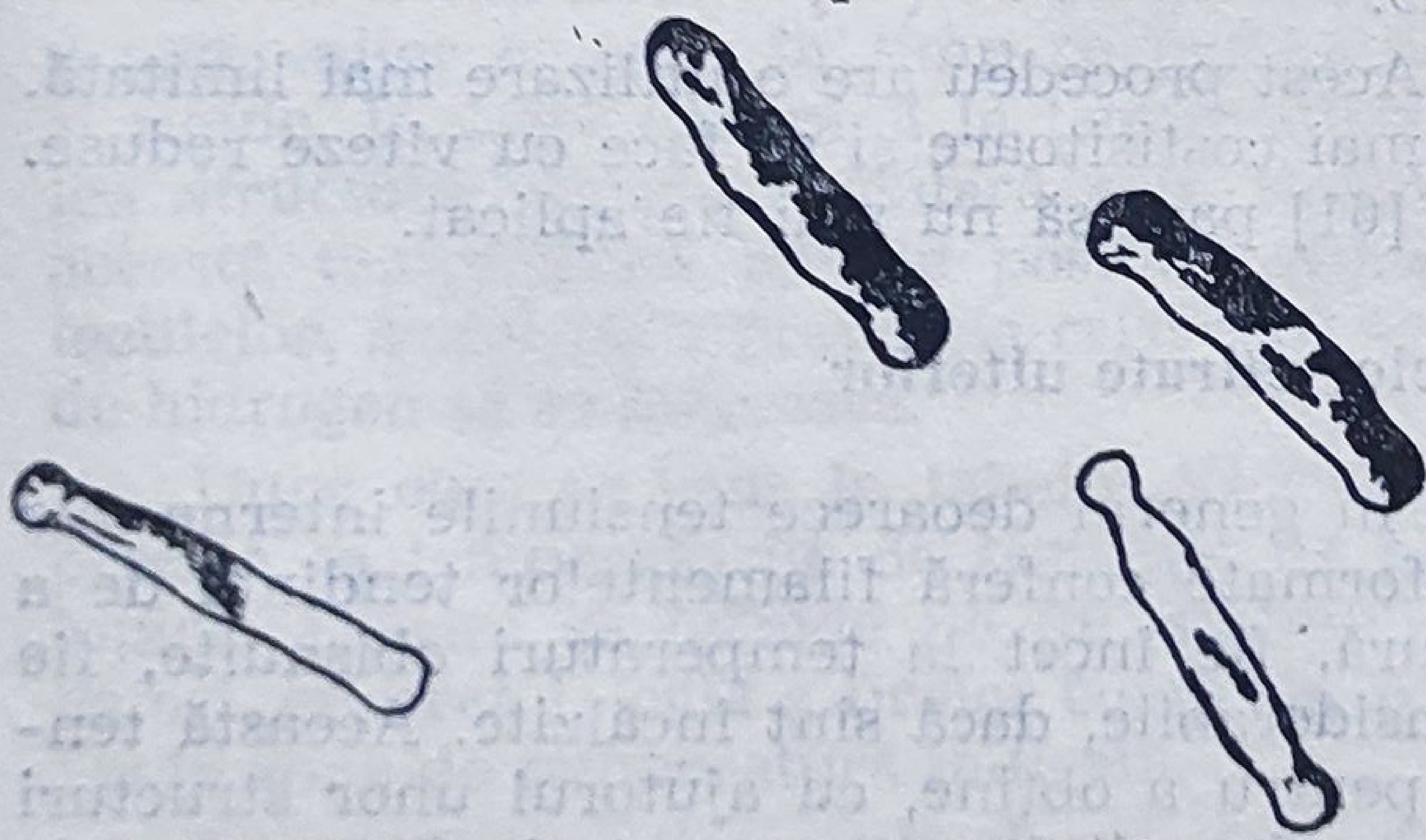


Fig. VI.23. Filamente cu efecte în două culori.

ţiunea în formă de „os de cîine" şi folosind construcţii speciale de filiere [64] se pot realiza filamentele prezentate în fig. VI.23.

Firele bicomponente sînt relativ răspîndite în prezent, firul de Orlon Sayelle face parte din acest tip de fire.

Se pot obţine filamente cu bule interioare introducînd în soluţia de filare un solvent cu punct de fierbere coborît sau folosind o soluţie de filare sau o celulă de filare la temperaturi care să depăşească mult punctul de fierbere al solventului. După cum se vede din fig. VI.12 se pot obţine filamente cu lumen cu ajutorul unor filiere cu orificii speciale.

Concluzii generale. Filarea uscată este un procedeu rapid, recomandabil cînd polimerul care se filează nu are un punct de topire bine definit sau este sensibil la căldură. Este necesar să se dispună de solvenţi volatili, netoxici şi uşor de îndepărtat. Se pot realiza viteze de filare de pînă la 1 000 m/min şi uneori chiar mai mari, care sînt aproape de acelaşi ordin cu cele folosite la filarea din topitură. Cînd se filează polimeri sintetici, firele care rezultă pot fi etirate ulterior în acelaşi mod şi în aceeaşi proporţie ca în procedeul de filare din topitură. În comparaţie cu procedeul de filare umedă, limita vitezei de filare a filării uscate este de cîteva ori mai mare. De aceea, producţia fiecărei filiere este de asemenea de cîteva ori mai mare pentru acelaşi titlu filat, cantitatea de solvent necesară este mai mică şi în multe cazuri concentraţia soluţiilor în solvent care se regenerează este mai mare. Ca urmare, procedeul de filare uscată apare mai economic. Costurile de investiţii pentru instalaţii şi procedeu sînt mult mai mari decît în filarea umedă. Suprafaţa necesară pentru filarea uscată este mai mică decît pentru producerea firelor cu acelaşi titlu prin filare umedă, dar înălţimea clădirilor este mai mare.

Avantajele şi dezavantajele trebuie cîntărite cu atenţie la alegerea între aceste două procedee, în cazul cînd ambele sînt posibile teoretic şi tehnic. Se admite în general că atunci cînd ambele procedee pot fi luate în considerare pentru polimerul respectiv, este mai avantajos să se aleagă filarea uscată pentru fire filamentare, continue şi filarea umedă pentru fibre scurte sau cabluri. Procedeul de filare uscată este relativ flexibil şi numeroase condiţii de filare pot fi uşor modificate în raport cu rezultatul urmărit.

VI.6. Aspecte fundamentale ale filării din topitură. Caracteristicile generale ale procesului de filare din topitură

Procedeul de filare din topitură constă în prepararea unei topituri filabile de polimer, extruderea topiturii prin orificiile filierei, etirarea jeturilor de polimer care ies din orificii şi înfăşurarea filamentelor solidi-

ficate pe o bobină sau pe un organ de depunere similar [65]. Schema procesului de filare din topitură a fost prezentată în fig. VI.4.

Topitura de polimer este extrusă prin canalul filierei cu o viteză de trecere constantă W. Parametri, inițiali ai jetului de polimer în secțiunea transversală a filierei la ieșire sînt d_0 (diametrul) V_0 (viteza medie de extrudere) și T_0 (temperatura). Dispozitivul de depunere așezat la distanța L de filieră înfășoară filamentele cu viteză liniară constantă (viteza de depunere) V_L, diametrul filamentului și temperatura fiind respectiv d_L și T_L. Între aceste două puncte limită de-a lungul traiectoriei de filare L, se produce deformarea jetului de polimer, răcirea și solidificarea topiturii de filare ca și formarea structurii supramoleculare a filamentelor. În cazul firelor polifilamentare și a fibrelor scurte, răcirea liniei de filare are loc cel mai frecvent într-un mediu gazos (aer, abur), pe o traiectorie cu lungimea de 1—5 m. Efectul răcirii este intensificat uneori printr-un curent de gaz perpendicular, care are ca scop de asemenea să îmbunătățească stabilitatea procesului de filare. Pe de altă parte, la materialele viscoelastice cu fluiditate redusă, se folosesc camere încălzite sub filiere, pentru a împiedica o răcire prea rapidă. Monofilamentele groase (perii), sînt filate de obicei în băi de răcire lichide, cu acțiune rapidă. Vitezele de filare folosite la formarea fibrelor din topituri de polimeri variază între 100 m/min (monofilamente groase în băi lichide) și cîteva mii de metri/min (polifilamente în mediu gazos). Lipsa solvenților și agenților de precipitare, ca și vitezele mari folosite, fac ca filarea din topitură să fie procedeul de filare cel mai potrivit și mai eficient. Singurul factor care limitează în mod serios aplicarea sa este polimerul însăși. Este necesar ca polimerii filați din topitură să dea topituri fluide stabile în domeniul de temperaturi realizabil din punct de vedere tehnic, (de preferință sub 300 °C). Polimerii filabili din topitură tipici sînt : policondensatele liniare (poliamide, poliesteri, poliuretani) și poliolefinele cristaline (polietilenă, polipropilenă). Degradarea termică a polimerului sub temperatura de fluidizare pe care o prezintă și alcoolul polivinilic exclude aplicarea filării din topitură. Această dificultate este însă ocolită uneori înlocuind polimerii puri, nediluați prin sisteme plastifiate, adică polimeri care conțin cîteva procente de plastifiant cu greutate moleculară redusă, care scade temperatura de fluidizare sub cea de degradare, făcînd astfel posibilă extruderea. Un exemplu de acest fel este poliacrilonitrilul. Deși în acest caz fluidul de filare este de fapt o soluție concentrată, un asemenea proces poate fi considerat „filare din topitură“, mai curînd decît „filare uscată din soluție“, căci la fel ca la topiturile adevărate, mecanismul solidificării constă din răcire, mai curînd decît din evaporarea solventului plastifiant.

Filarea din topitură este de obicei urmată de etirare care conduce la o orientare moleculară de-a lungul axei fibrei și la îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale lor. Această operație constă din întinderea de 2—6 ori a fibrelor filate din topitură, poate fi realizată imediat după filare (etirare continuă) sau separat, pornind de la materialul neetirat.

La filarea din topitură intervin numeroase variabile care determină formarea fibrei ca și dimensiunile și proprietățile fibrei rezultate. Unele din variabile sînt interdependente, în condiții staționare fiind valabilă ecuația de continuitate :

$$\rho_0 A_0 V_0 = \rho_L A_L V_L = W \quad \text{(VI.16)}$$

în care ρ_0, ρ_L sînt densitățile polimerilor, A_0, A_L sînt suprafețele secțiunilor transversale ale liniei de filare, V_0, V_L sînt vitezele medii ale liniei de filare la ieșirea din filieră $[x=0]$ și la dispozitivul de depunere $(x=L)$ respectiv, iar W este viteza de trecere.

Toate variabilele filării pot fi împărțite în trei grupe :

1) independente sau primare, care determină numai mersul procesului de filare și structura, ca și proprietățile fibrei rezultate ;

2) secundare, legate de cele primare prin ecuația (VI.16), folosite ca alternativă pentru a descrie condițiile de filare ;

3) rezultante, determinate de variabile independente și de legile fundamentale ale cineticii filării.

Toate aceste variabile sînt indicate mai jos. Definițiile și noțiunile menționate vor fi folosite în acest capitol.

Variabilele filării din topitură sînt :

— Independente (primare) și anume : Polimerul, T_0 — temperatura de extrudere, d_0, l_0 dimensiunile canalului filierei, n — numărul de filamente în linia de filare, W viteza de trecere (la n orificii ale filierei), L — lungimea traiectoriei de filare, W_L — viteza de depunere, condițiile de răcire ;

— Secundare : $V_0=[4\,W/n\rho_0\pi d_0]$ — viteza medie de extrudere ; $d_L=2\,[W/n\pi\rho_L V_L]^{1/2}$ — diametrul echivalent al unui filament individual la $x=L$; $T_d=9\,000 \cdot W$ (g/min) ; V_L (m/min) ; titlul (denieri) al liniei de filare; $S=[V_L/V_0]\approx[d_0^2/d_L^2]$ — raportul de deformare/raportul de etirare în stare topită.

— *Rezultante :* F_{ext} =forța de tragere la dispozitivul de depunere ; $\sigma=(4F_{ext}/\pi n d_L^2)$ — tensiunea de tragere ; T_L — temperatura filamentelor la $x=L$.

Structura filamentului este determinată de : orientare, cristalinitate, morfologie, forma secțiunii transversale etc.

VI.6.1. *Comportarea reologică a topiturilor filabile și efectul asupra filării*

Din punct de vedere reologic trebuie considerate separat două grupe de polimeri folosite la filarea din topitură :

— policondensate liniare (poliamide, poliesteri, poliuretani) cu mase moleculare moderate (10 000—25 000).

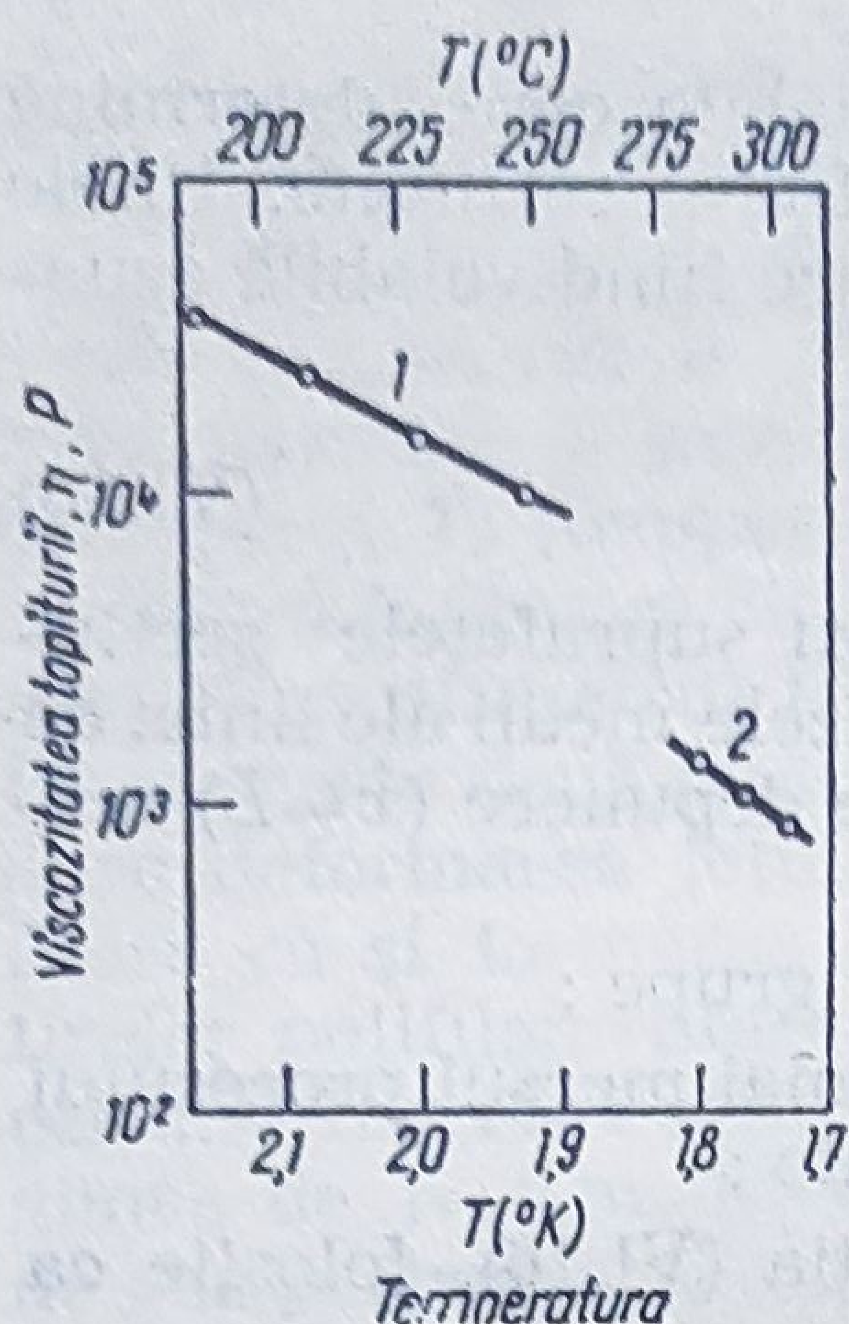


Fig. VI.24. Relația între temperatură și viscozitate la topiturile filabile: 1 — polipropilenă; 2 — polietilentereftalat.

— poliolefine liniare și polimerii vinilici (polietilenă, polipropilenă, polistiren, policlorură de viniliden etc.) cu mase moleculare mai mari (30 000—200 000). Această grupă cuprinde și materiale plastifiate, care nu se topesc.

Prin topire, materialele din prima grupă formează fluide cu viscozitate relativ redusă η (la temperatură de extrudere η este de ordinul a 10^3 P) cu proprietăți newtoniene foarte slabe, cu elasticitate și cu durate de relaxare relativ scurte.

Viscozitatea depinde în mare măsură de temperatură, energia aparentă de activare a curgerii $E\eta$ fiind de ordinul a 10 kcal/mol. În fig. VI.24 este arătată relația între temperatură și viscozitate la cîteva topituri filabile.

Relația

$$\lg \eta / T\ (°K)^{-1} \qquad (VI.17)$$

așa cum este indicată în fig. VI.24 este aproape liniară, adică

$$\eta \approx \text{const. exp. } [E_\eta / RT] \qquad (VI.18)$$

cu $E_\eta = 13{,}1$ și 10,1 kcal/mol respectiv pentru polietilentereftalat și polipropilenă. La temperaturi mai scăzute însă, energia de activare aparentă $E\eta$ nu mai este constantă. Interpretarea aspectelor mecanice și structurale ale filării din topitură implică cunoașterea viscozității de tragere a polimerului pe întregul domeniu de temperatură, de la temperatura de extrudere T_0 pînă la temperatura finală T_L. Deoarece datele experimentale asupra viscozității nu acoperă de obicei un domeniu de temperatură atît de larg și nu se poate presupune că energia de activare este constantă, pare indicat să se aplice formula empirică a lui Williams, Landel și Ferry [66]

$$\lg_{10} (\eta_T / \eta_{T_0}) \approx 899{,}9 (T_0 - T)/(51{,}6 + T_0 - T_g)(51{,}6 + T - T_g) \qquad (3)$$

în care :

η_T și η_{T_0} sînt viscozitățile la temperaturile T și T_0 ;
T_g — temperatura de tranziție vitroasă.

Drept consecință a viscozităților relativ reduse ale policondensatelor filabile la temperatura de extrudere, presiunile necesare pentru extrudere nu depășesc în mod obișnuit cîteva zecimi dintr-o atmosferă și pentru extrudere se folosesc de obicei pompe cu roți dințate. Filabilitatea topiturilor de precondensate este foarte bună. Limita superi-

oară a fialibilității nu este atinsă în mod obișnuit. Limita inferioară apare sporadic cînd, datorită temperaturii ridicate la filieră T_0 sau degradării termice a polimerului, viscozitatea topiturii extruse este prea mică. Se observă de obicei efectul de umflare la filieră la policondensatele filabile extruse prin filiere fără tensiune externă [67, 68, 69]. Raportul umflării $x=(d\,\max/d_0)$ nu este foarte mare (de obicei 1—1,5), cu excepția temperaturilor apropiate de punctul de solidificare, la care timpul de relaxare crește rapid. Aceasta se vede din fig. VI.25 care prezintă fotografii de naylon 6 extrus la temperaturi care scad treptat. Valoarea apropiată de condițiile de fixare atinge 7,9 [68]. Raza maximă a jetului apare la o distanță de cîțiva milimetri sub filieră.

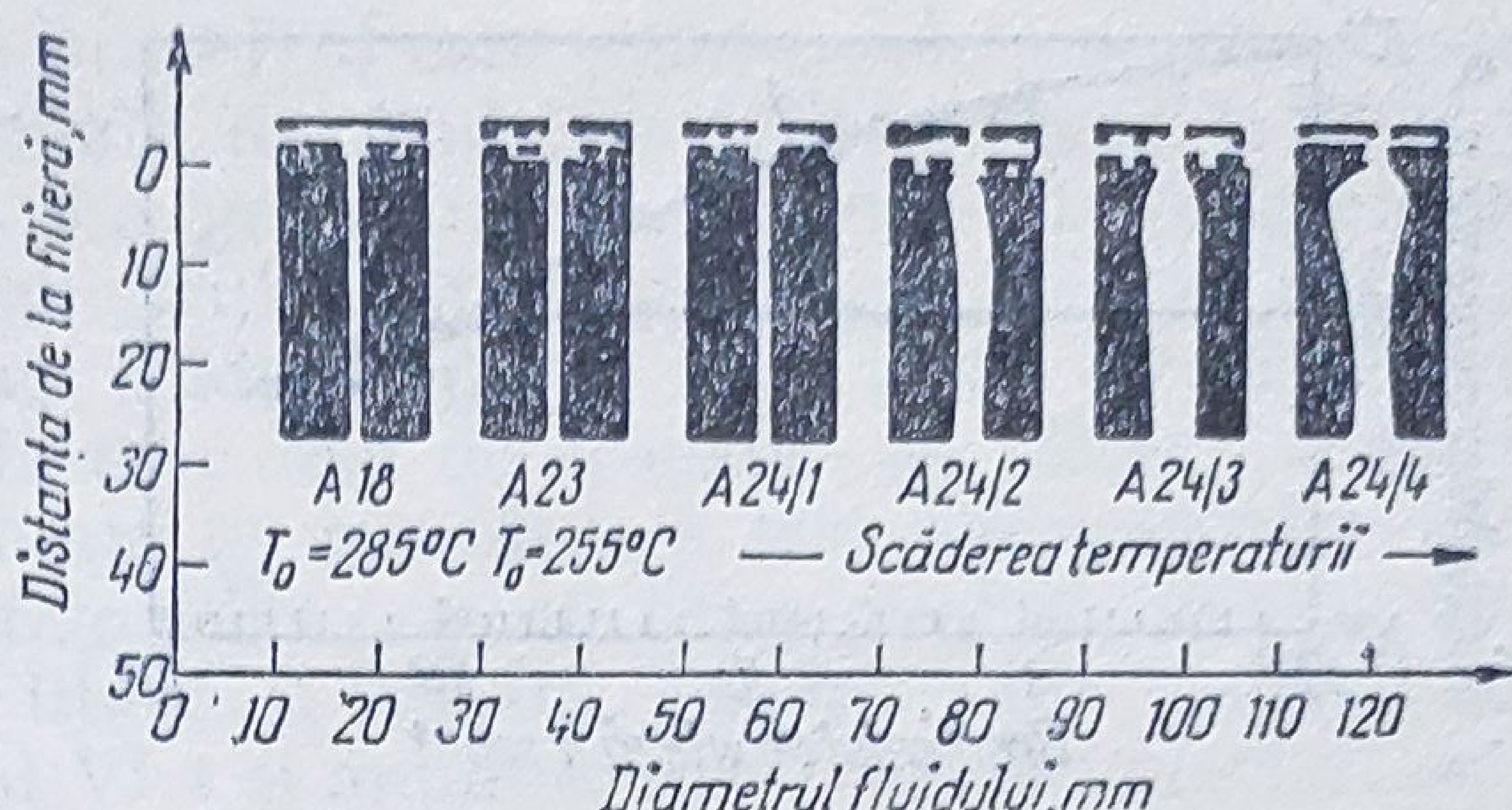


Fig. VI.25. Fotografii ale jeturilor de naylon 6 care ies din orificiile filierelor la temperaturi de extrudere care scad treptat.

Ruperea topiturii nu se produce de obicei la filarea policondensatelor, cu excepția temperaturilor de extrudere extrem de coborîte aproape de solidificare. Ca exemplu, la naylon 6,6 începutul ruperii topiturii la $T_0=275$ °C corespunde vitezei de forfecare $q\approx10^5\ s^{-1}$ [70], în timp ce vitezele de forfecare la curgerea prin filieră nu depășesc de obicei $10^4\ s^{-1}$. S-a observat totuși ruperea topiturii la un material similar (naylon 6), la q scăzut de $500\ s^{-1}$, cînd temperatura la filieră a fost aproape egală cu temperatura de solidificare [68]. În condiții care exclud suprarăcirea filierei nu intervine nici umflarea la filieră și nici ruperea topiturii, în cazul filării din topitură a materialelor din această grupă.

Duratele scurte de relaxare fac posibile alungirea rapidă a jeturilor topite de policondensat. Se pot aplica viteze de depunere V_L de pînă la 4 000—5 000 m/min, precum și raporturi de deformare S de peste 1 000 la poliamide, poliesteri și poliuretani fără o rupere coezivă [71, 75]. Altă grupă de bloc polimeri filabili constă din materiale cu viscozitate mare, cu o comportare nenewtoniană foarte puternică și cu timpuri de relaxare lungi. În fig. VI.26 este prezentată curgerea liniară a unei poliolefine tipice (polipropilenă) în comparație cu a unui policondensat tipic (polietilentereftalat). Viscozitățile mari și drept urmare presiunile ridicate necesare pentru extrudere, impun la aceste materiale aplicarea extruderilor elicoidale, adesea împreună cu pompe cu roți dințate.

Filabilitatea poliolefinelor și polimerilor vinilici topiți este limitată de obicei de ruperea coezivă, dar în nici un caz de ruperea capilară. Atît efectul umflării la filieră, cît și al ruperii topiturii sînt mărite. Fotografiile jeturilor de polimer topit (polimer atactic, $M=170\,000$) arată umflarea extinsă departe de filieră cu raporturi între 1,5—2,6 (fig. VI.26). Efectul

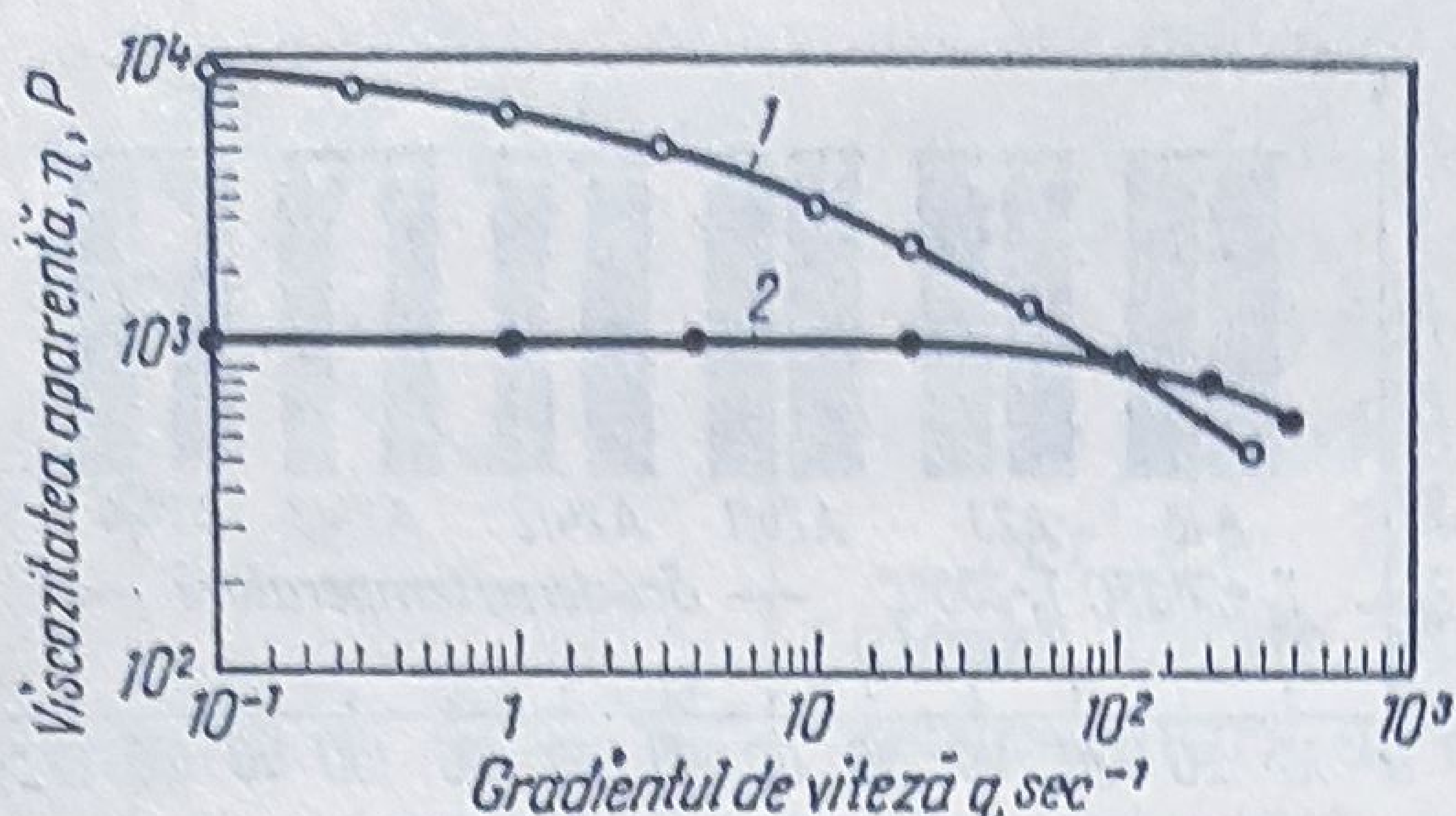


Fig. VI.26. Viscozitatea dependentă de gradientul de viteză la topiturile filabile :
1 — polipropilenă; 2 — polietilentereftalat.

umflării la filieră la polipropilenă a fost considerat ca o sursă a neregularităților la fibrele filate din topitură [76, 77]. Începutul ruperii topiturii la polietilenă la 250 °C corespunde unor viteze de forfecare q de 10^2—10^3 s^{-1} [70] care pot fi întîlnite în condițiile de filare. De aceea, la construcția filierei și la alegerea parametrilor de filare trebuie să se țină seama de posibilitatea unor efecte puternice de umflare la filieră și de rupere a topiturii.

Timpuri de relaxare prelungite conduc la o limitare serioasă a vitezelor de alungire și a raporturilor de deformare în cazul filării din topitură a poliolefinelor și a materialelor similare. Parametrii critici ai alungirii depind de materialul respectiv, de temperatura de extrudere și de viteza de răcire.

Comportarea reologică a topiturilor de filare este strîns legată de dinamica și de cinematica filării, ca și de deformarea structurii.

VI.6.2. *Condițiile de răcire și distribuirea temperaturii de-a lungul liniei de filare*

Transferul de căldură de la jetul de polimer către mediul înconjurător este un factor determinant la filarea din topitură ; el influențează distribuirea vitezei și tensiunii în linia de filare și controlează cristalizarea, orientarea moleculară și alte procese structurale. Distribuirea aproximativă a temperaturii de-a lungul liniei de filare poate fi obținută luînd în considerare bilanțul de căldură în sistemul care cuprinde linia de filare și mediul ambiant (răcire).

Folosind aproximația transferului de căldură controlat prin convecție, cu efectul neglijat al căldurii de cristalizare, distribuirea temperaturii medii de-a lungul liniei de filare $\overline{T}(x)$ este dată de formula :

$$\overline{T}(x) \approx T_s + (T_0 - T_s) \exp\left[-\int_0^x \frac{n\pi d(x)\, \alpha^*(x)\, dx}{WC_p}\right] \quad \text{(VI.19)}$$

în care :

T_s este temperatura mediului de răcire (solidificare) ;
α^* — coeficientul superficial de transfer al căldurii ;
C_p — căldura specifică ;
dx — diametrul variabil al unui filament individual.

Ecuaţia (VI.19) derivată de autor [78] este practic echivalentă cu soluţiile aproximative similare derivate de Andrews [79] şi Kase şi Matsuo [80, 81] —. După cum rezultă din gradientul logaritmic al temperaturii $[-d \ln (T-T_s)/dx]$ creşte cu diametrul filamentului d şi cu coeficientul de transfer al căldurii α^* şi scade cu căldura specifică C_p şi cu viteza de trecere W. Principala dificultate la calculele de transfer de căldură este legată de coeficientul α^*. Pot fi luate în considerare trei mecanisme pentru transferul căldurii de pe suprafaţa filamentului către mediul înconjurător şi anume, radiaţia şi convecţia liberă şi forţată. Ecuaţiile corespunzătoare pentru α^* sînt indicate în tabelul VI.4 şi anumite exemple de valori α^* pentru condiţii tipice de filare din topitură sînt prezentate în tabelul VI.5.

TABELUL VI.4

Ecuaţii pentru calculul coeficienţilor de transfer de căldură pentru fire subţiri

Mecanismul transferului de căldură	Ecuaţia folosită pentru interpretarea procesului de filare din topitură	Bibliografia
Radiaţie	$\alpha^*=\text{const}\ (T^4-T_s^4)/(T-T_s)$	(I) [78, 82]
Convecţie liberă	$\alpha^*=\text{const}\ (\Delta T/d^5)^{1/8}$	(II) [83]
Convecţie forţată	$Nu=0{,}516 Pr^{0,3} Re^{0,43}$	(III) [78, 82]
Convecţie forţată	$Nu=0{,}764\ Re^{0,38}$	(IV) [79]
Convecţie forţată	$Nu=0{,}42\ Re^{0,334}$	(V) [80, 81]

Nu=numărul Nusselt, α^*/λ^0, Re=numărul Reynolds, $\rho^0 V d/\eta^0$; Pr=numărul Prandtl, $C_p^0 \eta^0 g/\lambda^0$; λ^0=conductibilitatea termică; ρ^0=densitatea, η^0=viscozitatea; C_p^0=căldura specifică a fluidului de răcire

TABELUL VI.5

Coeficienţii de transfer de căldură în aer α^* calculaţi din ecuaţiile din tabelul IV.4

Tipul de fier	Condiţiile de filare α^*, kcal/m²·h·°C, calculat									α^* experimental
	d_L µm	V_L cm/s	Re	$(I)^a$	$(I)^b$	(II)	(III)	(IV)	(V)	
Păr subţire	313	525	38,5	13,4	6,4	66,5	169	230	107	59,2
Fir textil monofilamentar	95	1 666	112	13,4	6,4	148	880	1 136	502	—
Fir polifilamentar	40	1 250	35,4	13,4	6,4	254	1 275	1 740	811	—

$(I)^a \rightarrow T=550\ °K=277\ °C$; $T_s=250\ °K=27\ °C$
$(I)^b \rightarrow T=380\ °K=107\ °C$; $T_s=250\ °K=27\ °C$

În domeniul de temperatură folosit la filarea din topitură transferul de căldură este neglijabil, cu excepţia porţiunii iniţiale a jetului de polimer din apropierea filierei, dar şi aici nu depăşeşte cîteva procente de α^*

pentru convecţie. Convecţia liberă este un mecanism de transfer de căldură tipic pentru sisteme staţionare. Ţinînd seama că fibrele filate din topitură se mişcă cu viteză mare faţă de mediul înconjurător, este de aşteptat ca coeficienţii α^* calculaţi pe baza acestui mecanism să fie subestimaţi. Pe de altă parte, toate ecuaţiile de transfer de căldură pentru convecţie forţată (vezi tabelul VI.4) se bazează pe date empirice pentru fire staţionare într-un curent gazos, mai curînd decît pentru filamente care se mişcă axial într-un mediu staţionar. Nu este prea clar dacă condiţiile de mai sus pot fi considerate echivalente cu cele care apar în realitate la filarea fibrelor. Trebuie menţionat că valorile numerice α^* calculate după diferite mecanisme (tabelul VI.5) diferă cu un factor de 2—8, ceea ce conduce la diferenţe mari în interpretarea procesului de filare din topitură. Din păcate nu există soluţii teoretice pentru coeficienţii de transfer de căldură al firelor continue într-un mediu staţionar şi nici date experimentale directe pentru asemenea sisteme.

În ultimii ani au fost publicate noi încercări de a rezolva această problemă. Wilhelm [87] a pus la punct o nouă metodă cu radiaţii infraroşii pentru măsurarea temperaturii filamentelor în mers şi a calculat coeficienţii de transfer de căldură aparenţi. Barnett [88] a folosit pentru acelaşi scop un interferometru polarizant. Sano şi Nishikawa au făcut de asemeni vaste studii asupra coeficienţilor de transfer de căldură la fire subţiri [89, 90]. Kase şi Matsuo [80, 81] care au dedus corelaţia pentru coeficienţii de transfer de căldură pentru convecţie forţată au studiat şi efectul curgerii transversale a mediului de răcire, cînd se aplică camera de suflare. Coeficientul de transfer de căldură corectat pentru curgerea transversală suplimentară este :

$$\alpha^* \text{ corectat} = \alpha^* \text{ paralel } [1+8(V_y/V)^2]^{0,167} \quad \text{(VI.20)}$$

unde :

V_y este viteza de curgere transversală şi
V — viteza de curgere axială.

Numărul foarte redus de date experimentale existente privind temperatura fibrelor în mers, nu poate da o soluţie problemei coeficienţilor α^*. Ziabicki şi Kedjierska [78] au măsurat temperaturile medii ale filamentelor poliamidice groase filate prin gravitate adică prin cădere prin propria greutate într-un calorimetru.

Coeficientul echivalent de transfer de căldură apreciat din temperaturile finale măsurate T_L după formula :

$$\alpha^*_{\text{echivalent}} = \frac{-C_p W \ln[(T_L-T_s)/(T_0-T_s)]}{\pi \bar{d} L} = \left[1/L\bar{d}\int_0^L (\alpha^* d)\, dx\right] \quad \text{(VI.21)}$$

în care diametrul mediu logaritmic

$$\bar{d} = (d_0 - d_L)/\ln (d_0/d_L)$$

este de ordinul valorilor calculate pentru convecţie liberă (tabelul VI.5).

Această metodă nu poate fi însă aplicată la condiții de filare normale. Pentru măsurători de temperatură pe filamente în mers, Culpin și Madoc Jones [91] au construit un aparat termoelectric compus dintr-un termocuplu încălzit cu sistem compensator ce permite măsurarea temperaturilor de suprafață ale filamentelor în mers, cu condiția ca suprafața să fie întărită ca să nu se lipească. Unele măsurători de temperatură bazate pe această metodă au fost publicate de Thompson [67] Kase și Matsuo [80, 81] și Nishiumi [92]. Rezultatele experimentale pentru fibre polipropilenice comparate cu calculele teoretice bazate pe ecuația (VI.19) cu α^* din ecuația Kase-Matsuo [81] pentru convecția forțată (tabelul VI.4) sînt prezentate în fig. VI.27.

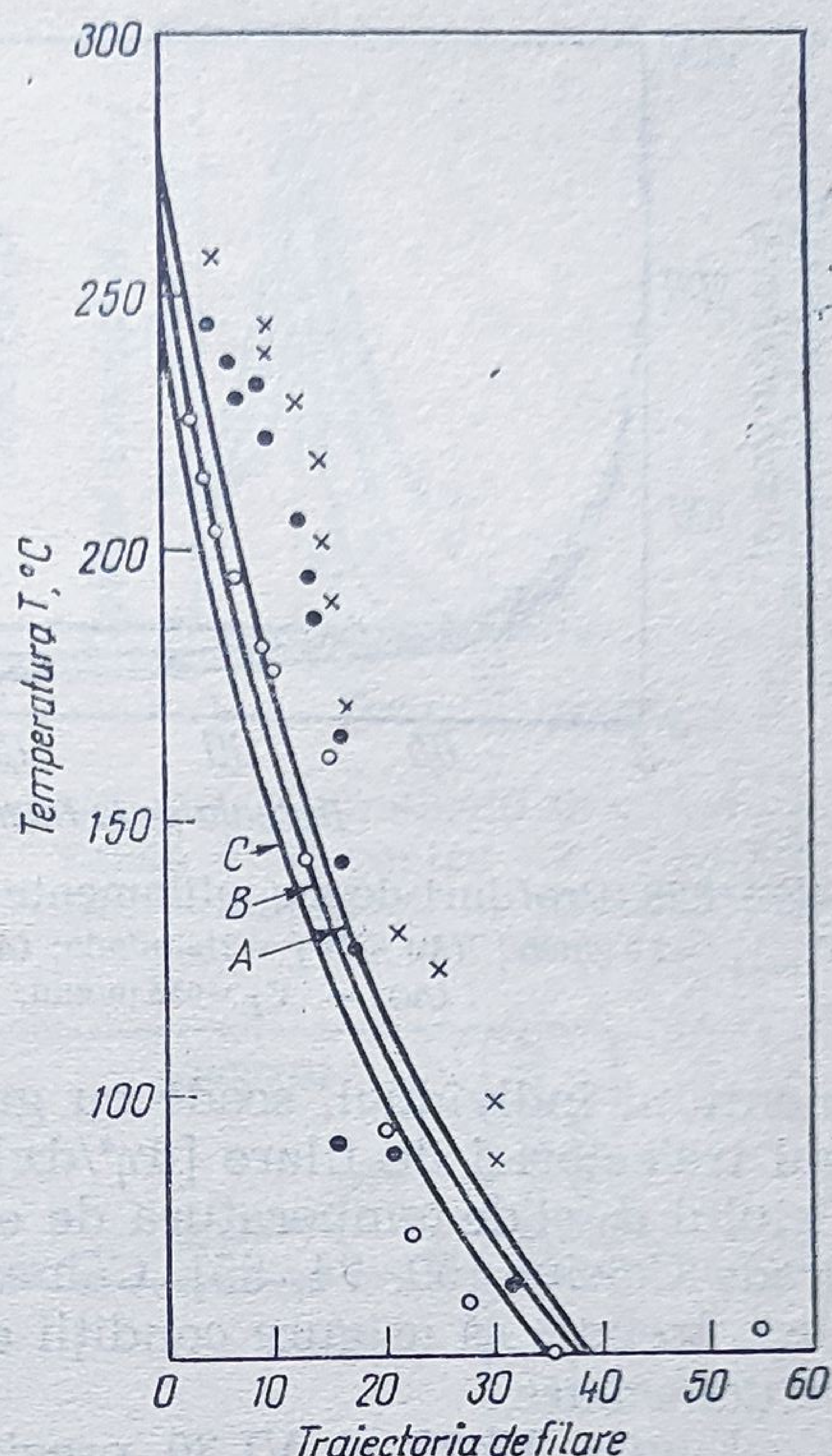


Fig. VI.27. Distribuirea temperaturii de-a lungul traiectoriei de filare la trei filamente polipropilenice filate în condiții apropiate: $(A) T_0=270$ °C (x) ; $(B) T_0=225$ °C(o) ; $(C) T_0=240$ °C(●).

Este evident că temperaturile calculate sînt mai scăzute decît cele experimentale, sugerînd prin aceasta că valorile α^* au fost supraestimate.

Totuși efectul determinat experimental al variabilelor de filare asupra distribuirii temperaturii concordă calitativ cu calculele teoretice din ecuația (VI.19).

Pentru a obține o concordanță cantitativă între datele experimentale și cele teoretice, este necesară perfecționarea metodelor de măsurare a temperaturii ca și metode de apreciere precisă a coeficienților α^* de transfer de căldură.

VI.6.3. *Profilul jetului de polimer și distribuirea vitezei*

Formarea jetului de polimer fluid și a filamentului, în condițiile de filare staționare, este determinată de cinetica solidificării legată de răcire. Modificarea diametrului jetului datorită alungirii este limitată la zona superioară a traseului filării, de obicei cu lungimea de 50—150 cm. În această „zonă de deformare“ se formează dimensiunile finale ale filamentelor și cea mai mare parte a structurii fibrei. Deoarece polimerul mai este încă fluid (sau în orice caz plastic), jetul este sensibil la orice influență exterioară termică sau mecanică, astfel încît stabilizarea condițiilor exterioare în

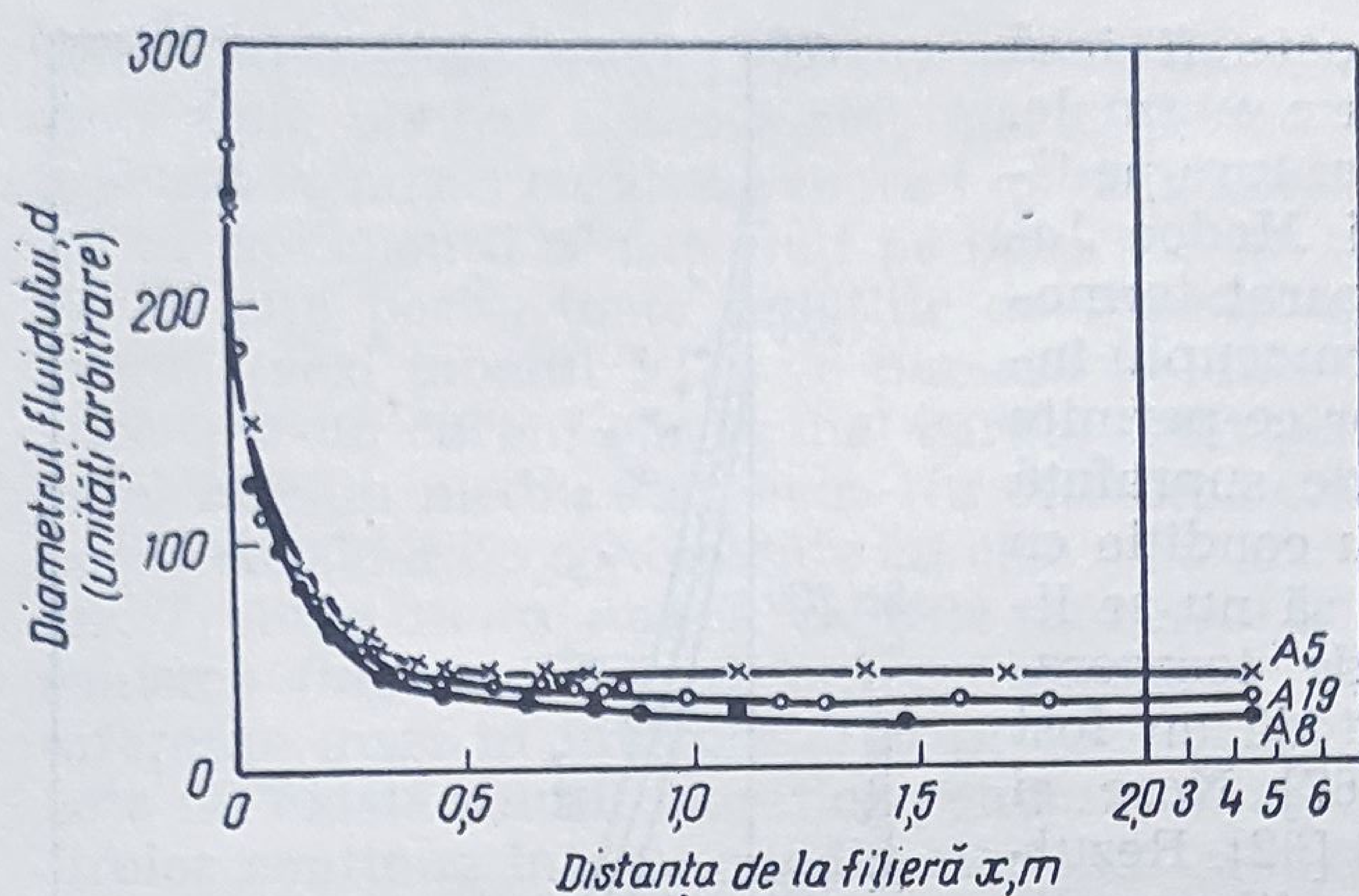


Fig. VI.28. Profiluri de monofilamente din poliamide 6 : $W_{const.}$ =2,9 g/min ; (A_5) — V_L =214 m/min; (A_{19}) — V_L=318 m/min; (A_6) — V_L=656 m/min.

această zonă este de primă importanţă pentru tehnologia procesului. Figura VI.28 prezintă forme tipice ale filamentelor de naylon 6 [93]. Zona de deformare în care diametrul filamentului se modifică, se întinde pe circa 1 m din traiectoria de filare şi creşte în lungime cu viteza de depunere V_L. S-a stabilit pentru diferiţi polimeri filaţi din topitură că lungimea zonei de deformare creşte cu grosimea filamentului individual, scade cu gradientul viscozităţii de tragere de-a lungul traiectoriei de filare [$d\eta^*/dx$], şi practic nu depinde de diametrul orificiului d_0 şi de temperatura de extrudere T_0 în domeniul de cîteva zeci de grade Celsius [69, 94, 95]. Camerele de răcire folosite la filarea din topitură, trebuie să asigure condiţii de răcire cît mai constante posibil în zona de deformare.

Figura VI.29 şi VI.30 prezintă distribuirile tipice ale vitezei axiale $V(x)$ şi a gradientului de viteză paralel $q^*=(\delta V/\delta x)$ de-a lungul traiectoriei de filare, calculate din caracteristicile măsurate d(x) (fig. VI.28) cu ajutorul ecuaţiei de continuitate (1). Caracteristicile vitezei prezintă puncte de inflexiune, maximile corespunzătoare apărînd la gradienţii de viteză. Această caracteristică a procesului de filare se datoreşte solidificării, cu cît este mai mare gradientul viscozităţii de tragere de-a lungul traiectoriei de filare ($d\eta^*/dx$),cu atît este mai scurtă distanţa între punctul de inflexiune şi filieră şi cu atît este mai mare gradientul de viteză maxim [93, 95]. Figurile VI.29 şi VI.30 ne arată efectul umflării la filieră, care este evident ca un minimum de viteză în primii milimetri ai traiectoriei de filare.

Figura VI.31 arată gradientul axial de viteză q^* pentru un monofilament poliamidic, raportat la distanţa de filieră x, într-o scară logaritmică aritmetică.

Pe baza caracteristicilor (q^* raportat la log x) întreaga traiectorie de filare L, la filarea din topitură, poate fi împărţită în trei zone :

— umflarea la filieră (gradient de viteză negativ, $q^*<0$) pentru $0\leq x<l^*$;

— alungirea (zona de deformare) cu gradient de viteză pozitiv $q^*\geqq0$, pentru $l^*\leq x<1_\infty$;

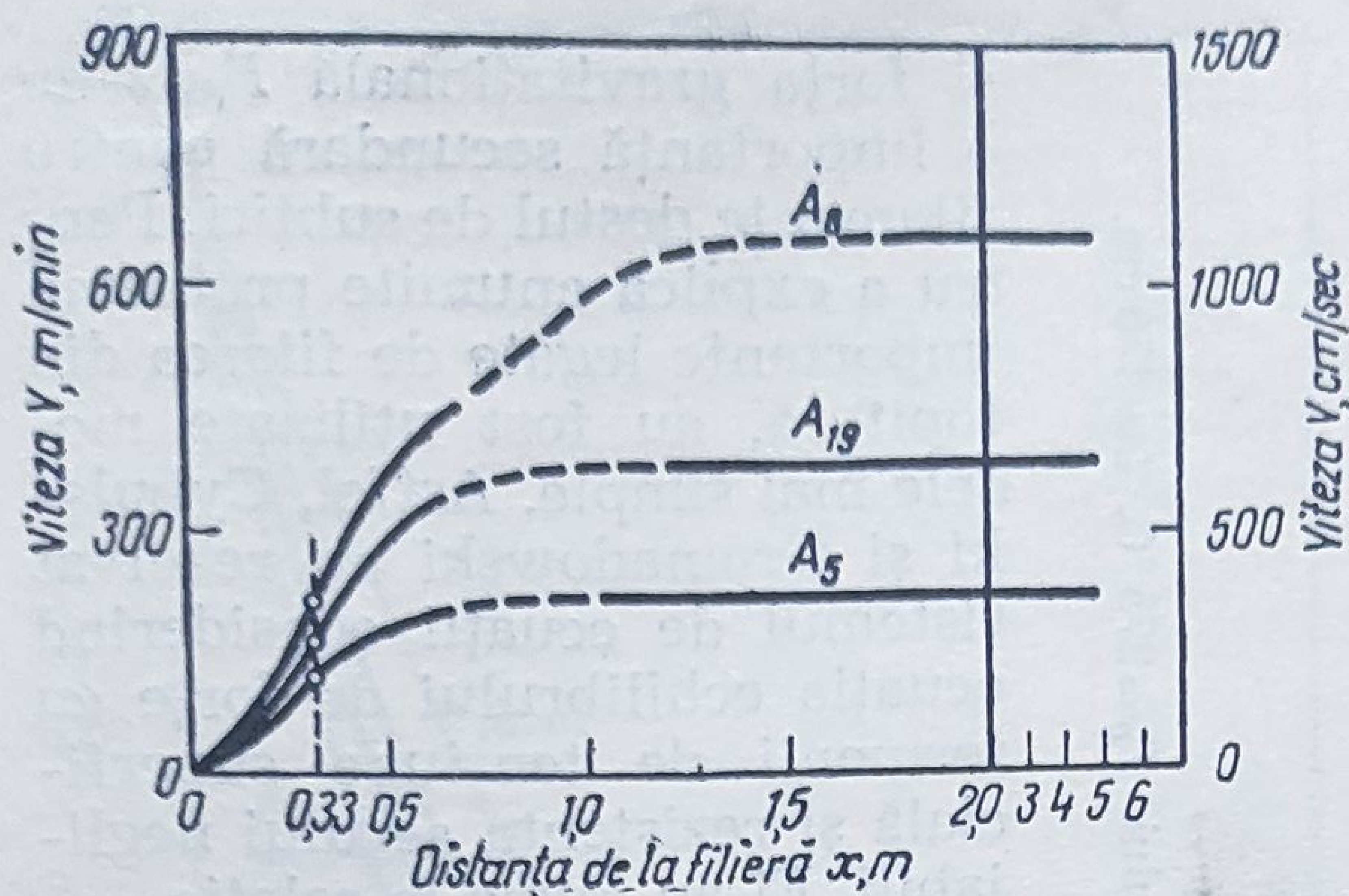


Fig. VI.29. Distribuirea vitezelor $V(x)$ la monofilamentele de poliamidă 6 în condițiile din fig VI.28.

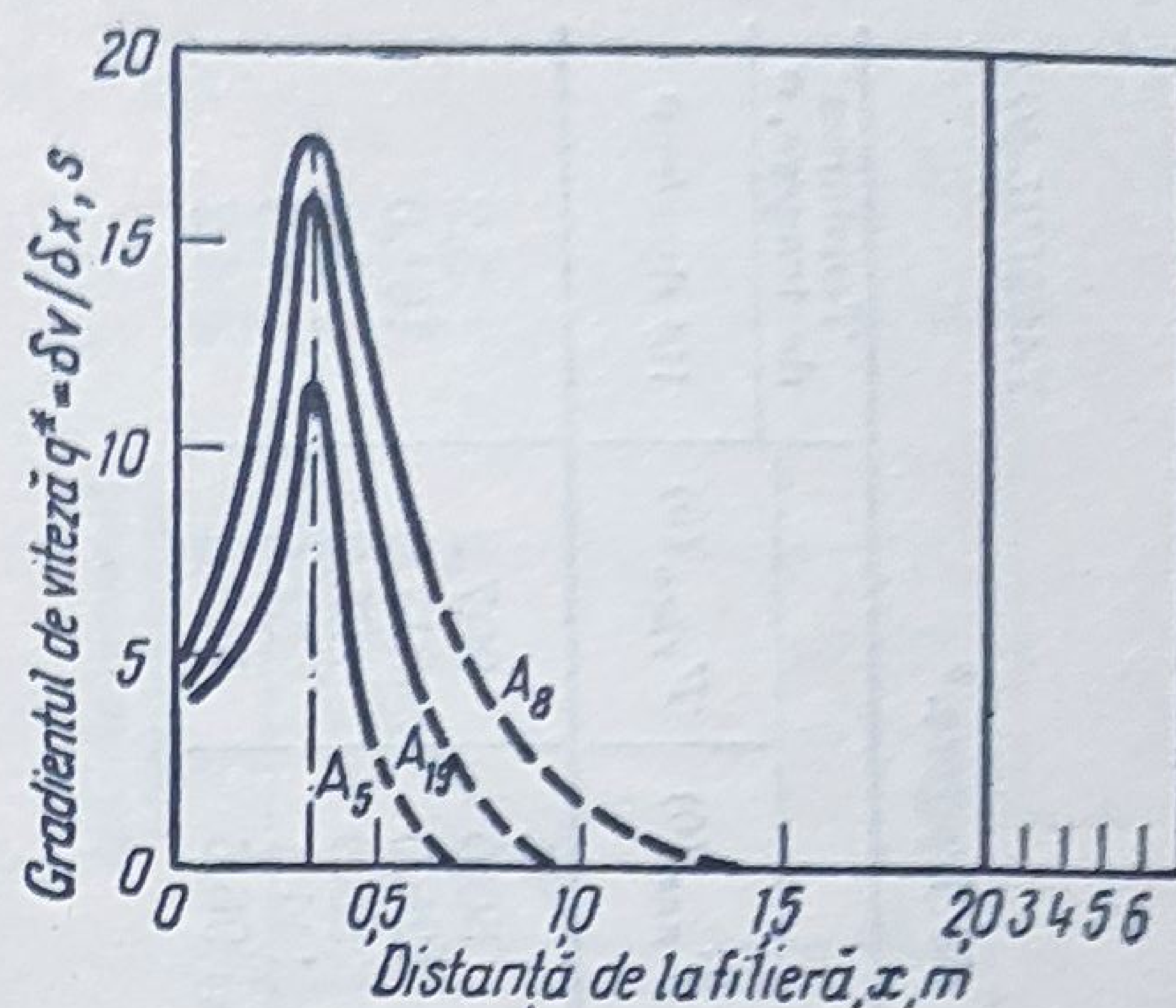


Fig. VI.30. Gradienți la viteză paralelă $q^*(x)$ pentru monofilament din poliamida 6, în condițiile din fig. VI.28.

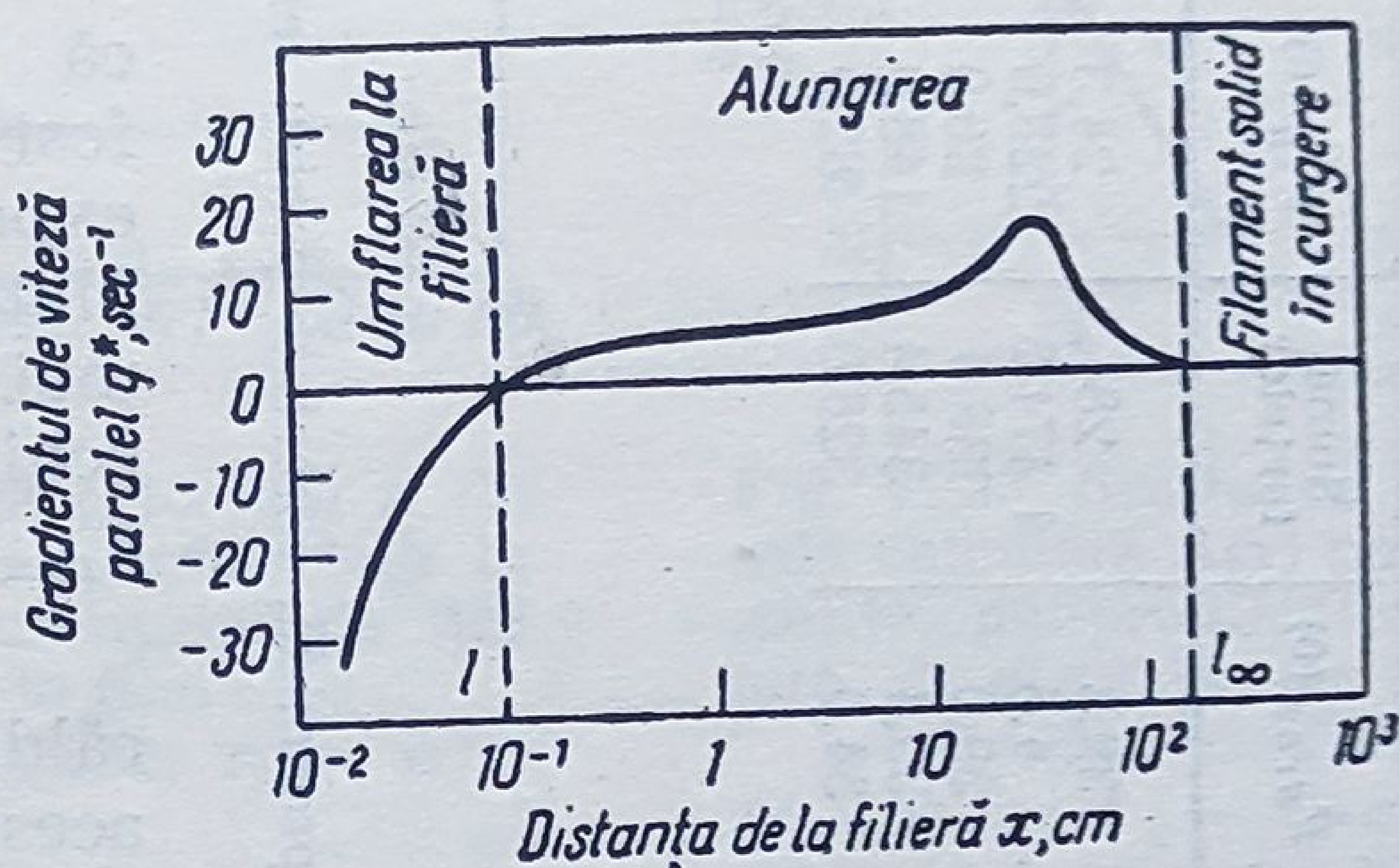


Fig. VI.31. Viteză paralelă a monofilamentului din poliamidă 6 în condițiile din fig. VI.28, raportate la logaritmul distanței de la filieră.

— trecerea filamentului solid (gradient de viteză zero, $q^*=0$) pentru $l_\infty \leq x \leq L$.

După cum reiese clar din figura VI.31, l^* (distanța între raza maximă a filamentului și filieră) și l_∞ (distanța de la filieră la care raza filamentului este constantă) ating respectiv 1 mm și 1 m. Zonele individuale limitate de valorile l^* și l_∞ joacă roluri specifice importante în procesul de filare căci sînt legate de diferite condiții de curgere și influențează în diferite moduri structura și proprietățile fibrelor [68, 69].

Vorbind în general, ar trebui să fie posibil să se prezică teoretic forma jeturilor de polimer, în orice condiții de filare date. O soluție exactă a acestei probleme ar impune studierea sistemului simultan de ecuații diferențiale, care implică echilibrul forțelor, transferul de căldură, ecuația reologică constitutivă și expresiile pentru caracteristicile reologice care depind de transferul de căldură, coeficientul α^* și temperatură (în primul rînd viscozitatea η^*).

Soluțiile acestei probleme ar trebui să țină seama de forța de fricțiune pe înveliș F_{aer} și de contribuția inerției F_{in}; tensiunea superficială F_{sup}

TABELUL VI.6

Efectul condițiilor de filare asupra contribuțiilor individuale la forța de tragere.*

Variabilele de filare			Contribuția forțelor de tragere, dyne							Tensiunea de tragere, σ
V_L, cm/s	$W \cdot 10^2$, g/s	T_d, den	F_{ext}	F_{grav} (0)	Suma forțelor	F_{in} (0)	F_{surf} (0)	F_{aer} (0)	F_{rheo} (0)	10^6 dyn/cm²
554	4,83	78,5	245	39,3	284,3	24,3	2,8	50,0	207,2	3,2
4 720	4,83	9,2	1 470	4,5	1 474,5	228,0	3,5	426,0	817,0	161,0
606	5,25	78,0	299	39,0	338,0	26,0	1,8	55,0	255,2	3,9
1 438	12,60	78,9	306	39,4	345,4	148,0	1,8	141,1	54,5	4,0
1 125	8,75	70,0	294	34,0	328,0	82,9	1,7	96,6	145,8	4,2

F_{ext} = forța de întindere externă
F_{grav} = forța de gravitație
F_{in} = forța de inerție
F_{surf} = forța de întindere la suprafață
F_{aer} = forța de frecare în aer
F_{rheo} = forța reologică

* Bazate pe datele lui Ziabicki pentru policaproamidă, corectate pentru rezistența aerului. T_0=275 °C, L=450 cm.

și forța gravitațională F_{grav} au o importanță secundară pentru filamente destul de subțiri. Pentru a explica anumite probleme importante legate de filarea din topitură, au fost utilizate modele mai simple. Astfel, Cybulski și Gromadowski au rezolvat sistemul de ecuații considerînd ecuația echilibrului de forțe cu termenii de tensiune superficială și rezistența aerului neglijabili. Ei au ajuns la relația

$$F_{rheo}(x) = F_{ext} + F_{grav} - F_{in}. \qquad \text{(VI.22)}$$

S-a presupus de asemenea că (α^*)=const. Rezultatele au fost în concordanță cu datele experimentale. Recent, Kase și Matesuo au studiat un model mai simplu, folosind ecuația echilibrului de forțe sub forma :

$$F_{rheo}(x) = \text{const} = F_{ext}. \qquad \text{(VI.23)}$$

Coeficienții de transfer de căldură α^* au fost calculați din aceste corelații ale autorilor pentru convecția forțată (tabelul VI.4) iar viscozitatea η^* din date empirice. Aceste rezultate nu sînt comparabile cu datele experimentale, cu toate că ele confirmă toate efectele observate la variabilele de filare. Pe lîngă efectele temperaturii de extrudere T_0, titlul filamentului T_d și viteza de depunere V_L discutate mai sus, Kase și Matsuo au calculat teoretic funcțiile $A(x)$ (A fiind suprafața secțiunii transversale a filamentului filat din topitură) pentru diferite condiții de răcire. În figura VI.32 caracteristicile $A(x)$ calculate sînt raportate la diferite viteze

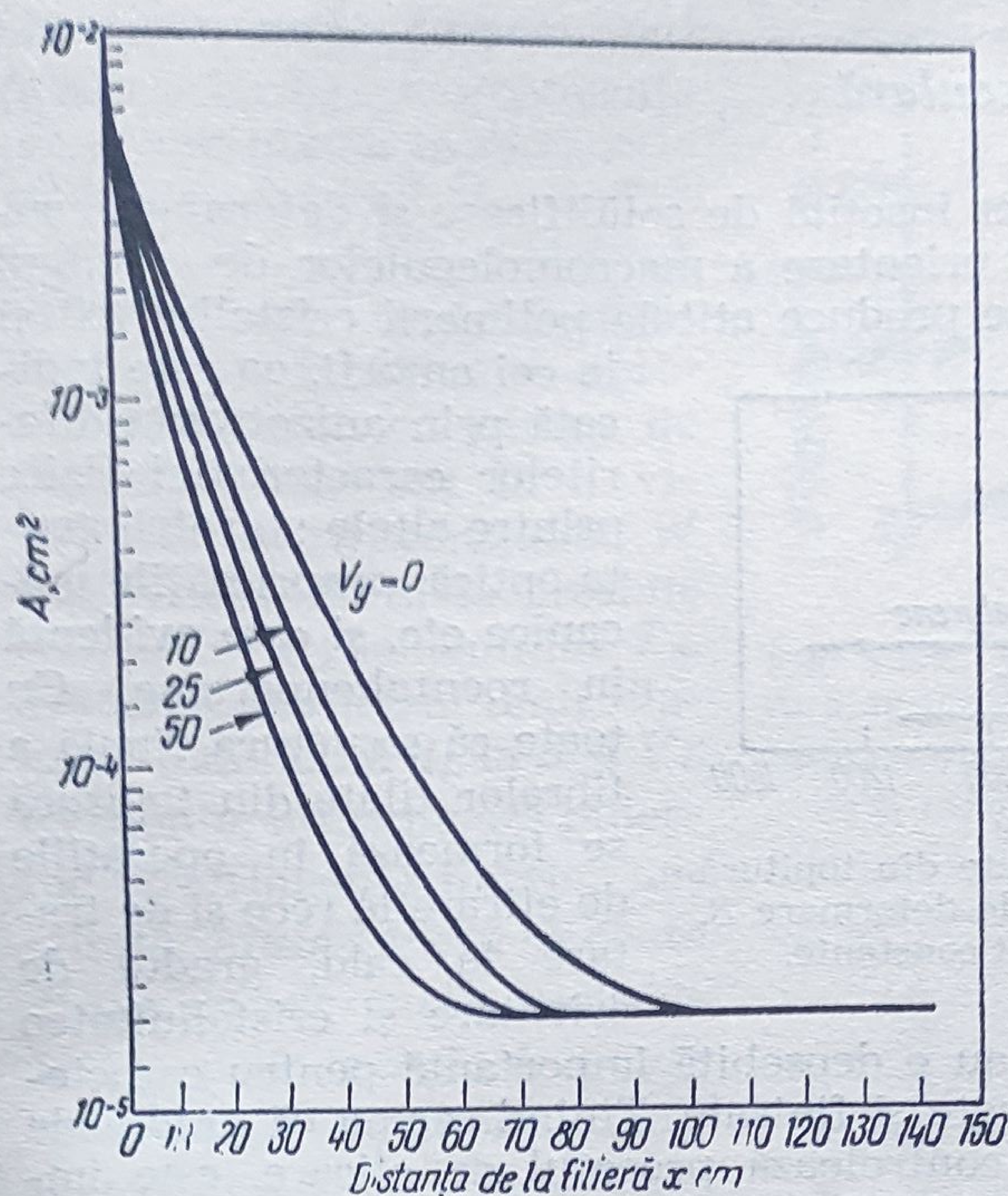


Fig. VI.32. Secțiunea transversală calculată A (x) pentru filamentele polipropilenice, raportată la distanța de filieră x. Efectul curentului de aer transversal V_y, condiții de filare :
Td = 12 den, V_L = 600 m/min; T_0 = 260 °C; T_s = 30 °C.

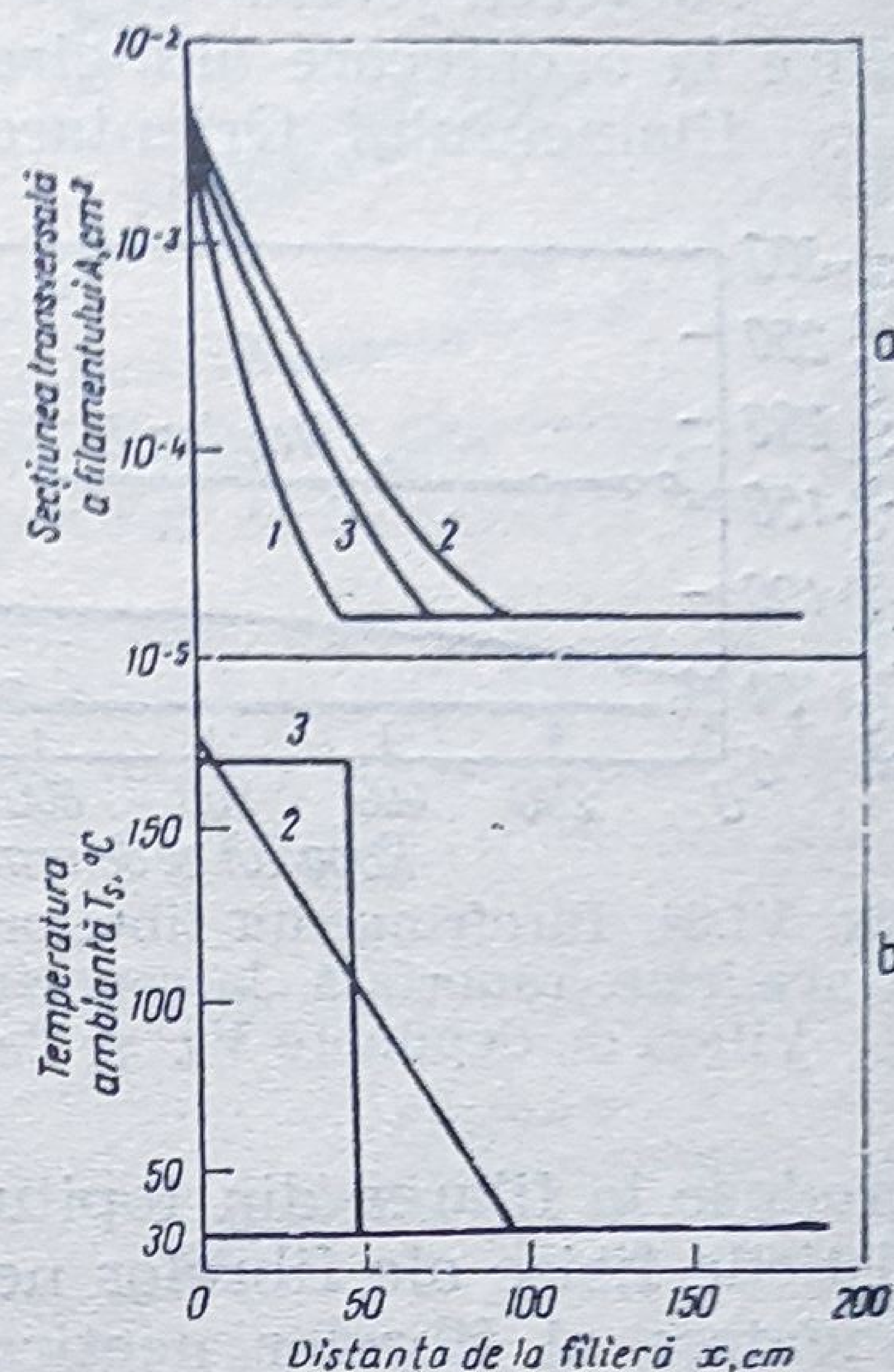


Fig. VI.33. Secțiunea transversală calculată $A(x)$ pentru filamente polipropilenice raportată la distanța de filieră x. Condiții de filare :
Td — 12 den, V_L — 500 m/min; T_0 — 260 °C (a). Funcțiile $A(x)$ (b) caracteristicile temperaturii aerului ambiant $T_s(x)$.

de curgere transversală a aerului. Scurtarea zonei de deformare prin creșterea vitezei V_y este foarte clară.

Aceste rezultate sînt foarte importante pentru construcția camerelor de suflare. Fig. VI.33 prezintă caracteristicile $A(x)$ calculate pentru diferite temperaturi ale mediului de răcire ambiant. În anumite cazuri cînd se produce o solidificare prea rapidă la filarea din topitură a materialelor vîscoelastice, conducînd la rupere, se folosesc camere încălzite, sub filieră. Rezultatele prezentate în fig. VI.33 arată modul în care o asemenea cameră influențează profilul unui filament filat din topitură.

Kase și Matsuo [80, 81] au rezolvat numeric ecuația pentru $A(x)$ dependentă de timp, obținînd în acest mod informații cu privire la perturbările în procesul de filare, posibile în condiții nestaționare.

VI.6.4. *Orientarea moleculară*

Curgerea jetului de polimer însoțită de solidificare și deformare conduce la o oarecare alungire și orientare a macromoleculelor de-a lungul axei filamentului. Orientarea se produce atît la polimerii cristalini, cît și la cei amorfi, ea este indicată prin anizotropia diferitelor caracteristici fizice printre altele : birefringența optică, proprietățile mecanice etc. și este evidentă în roentghenograme. Cu toate că structura finală a fibrelor filate din topitură se formează în operațiile de etirare la rece și de tratare la cald, gradul de orientare și cristalinitatea produse la filarea din topitură au o deosebită importanță pentru caracteristicile fizice ale fibrelor neetirate și finisate. Ținînd seama că gradul de orientare al fibrelor neetirate controlează procesul de etirare, este important să se știe care sînt variabilele de filare care influențează această caracteristică și în ce mod.

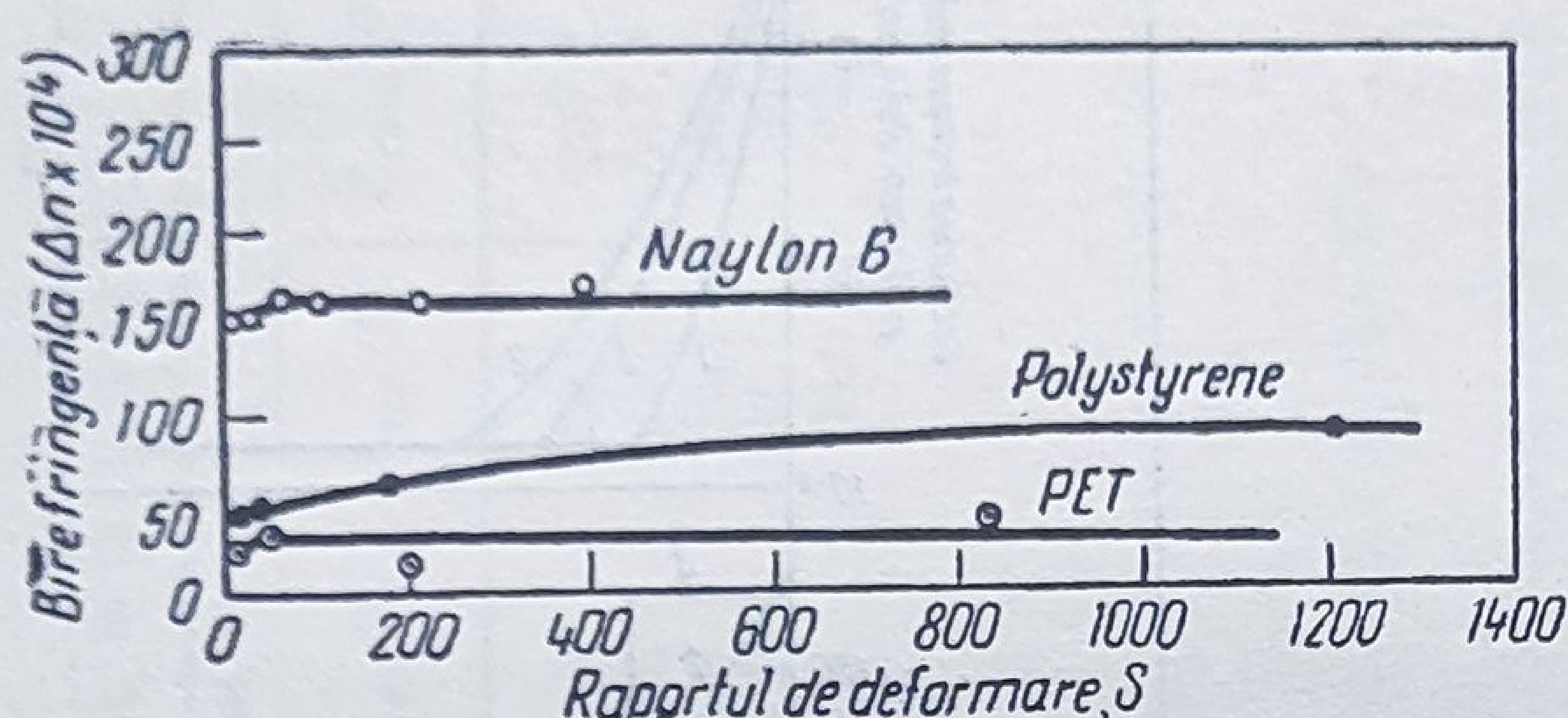


Fig. VI.34. Birefringența fibrelor filate din topitură și neetirate, raportată la raportul de deformare S. Viteza de depunere V_L și T_a sînt constante.

În ce privește orientarea la filare, din punct de vedere teoretic s-a arătat că orientarea se dezvoltă treptat de-a lungul traiectoriei de filare și se presupune că este controlată de două procese moleculare opuse : paralelizarea și deformarea elementelor structurale supuse la acțiunea cîmpului de viteză cu gradientul de viteză paralel și dezorientarea datorită mișcărilor termice browniene. Un mecanism de acest fel concordă cu datele experimentale. Figurile VI.34 și VI.36 prezintă efectele tipice ale variabilelor de filare asupra birefringenței ca o măsură a factorului de orientare total f_x la fibre de polietilentereftalat, nailon 6 și polistiren.

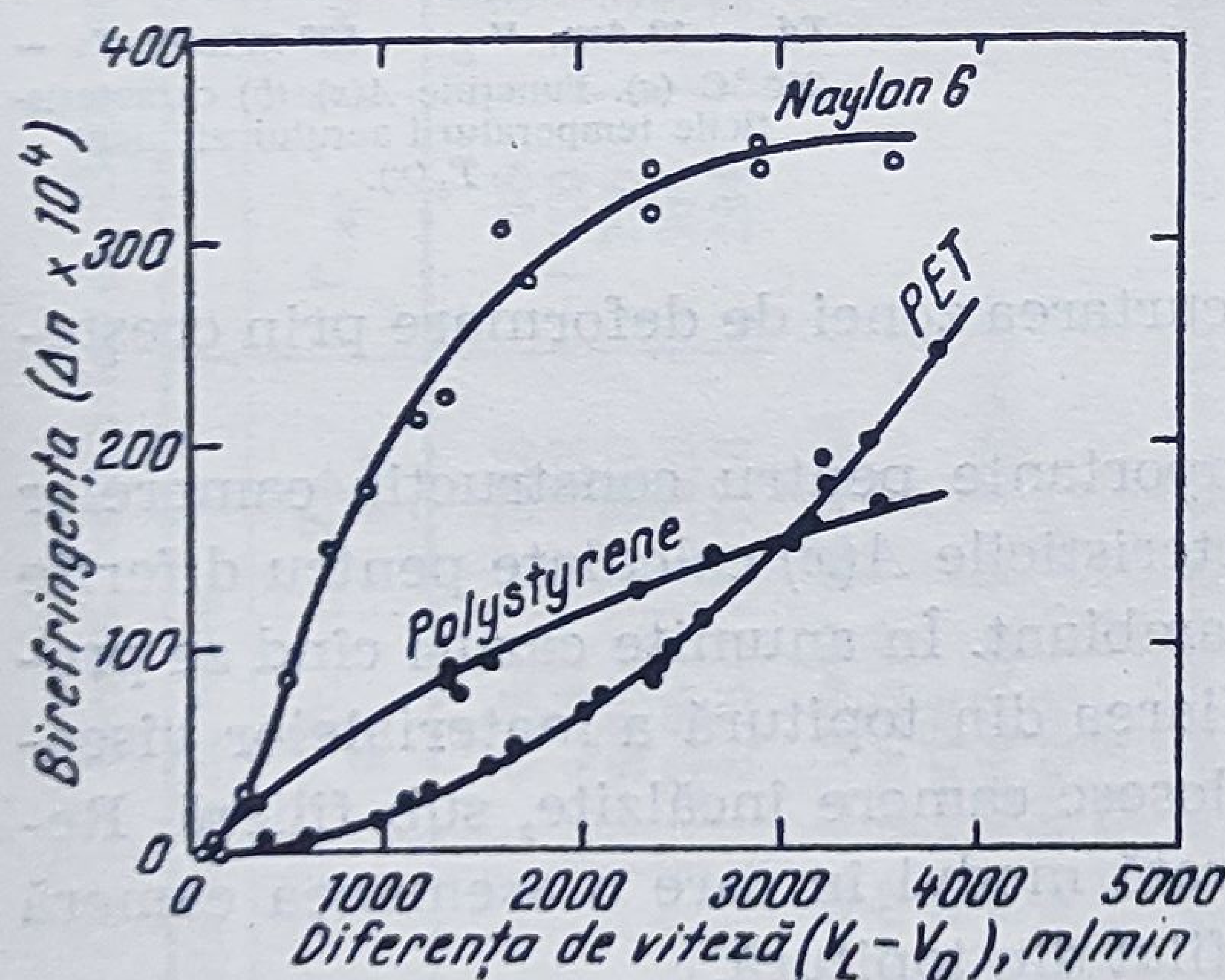


Fig. VI.35. Birefringența fibrelor filate din topitură, neetirate, raportată la diferența de viteză $[V_L—V_0]$. Viteza de lucru W=constat. $S \sim V_L$.

Se constată că la o viteză de depunere constantă V_L și la gro-

sime constantă a filamentului individual T_d, birefringența Δn crește numai în mică măsură cu raportul de deformare S (fig. VI.35) se observă un efect diferit în cazul etirării la rece. Pe de altă parte Δn crește mult cu viteza de depunere V_L, atît la o viteză de lucru constantă W (fig. VI.36), cît și la grosime constantă a filamentului T_d. Totodată diametrul unui filament individual d_L la S și V_L constante, influențează puternic birefringența fibrelor neetirate. Același lucru se poate spune despre masa moleculară a polimerului M, conținutul de solvenți și plastifianți în topitură și alți factori legați de mobilitatea moleculară [97, 98].

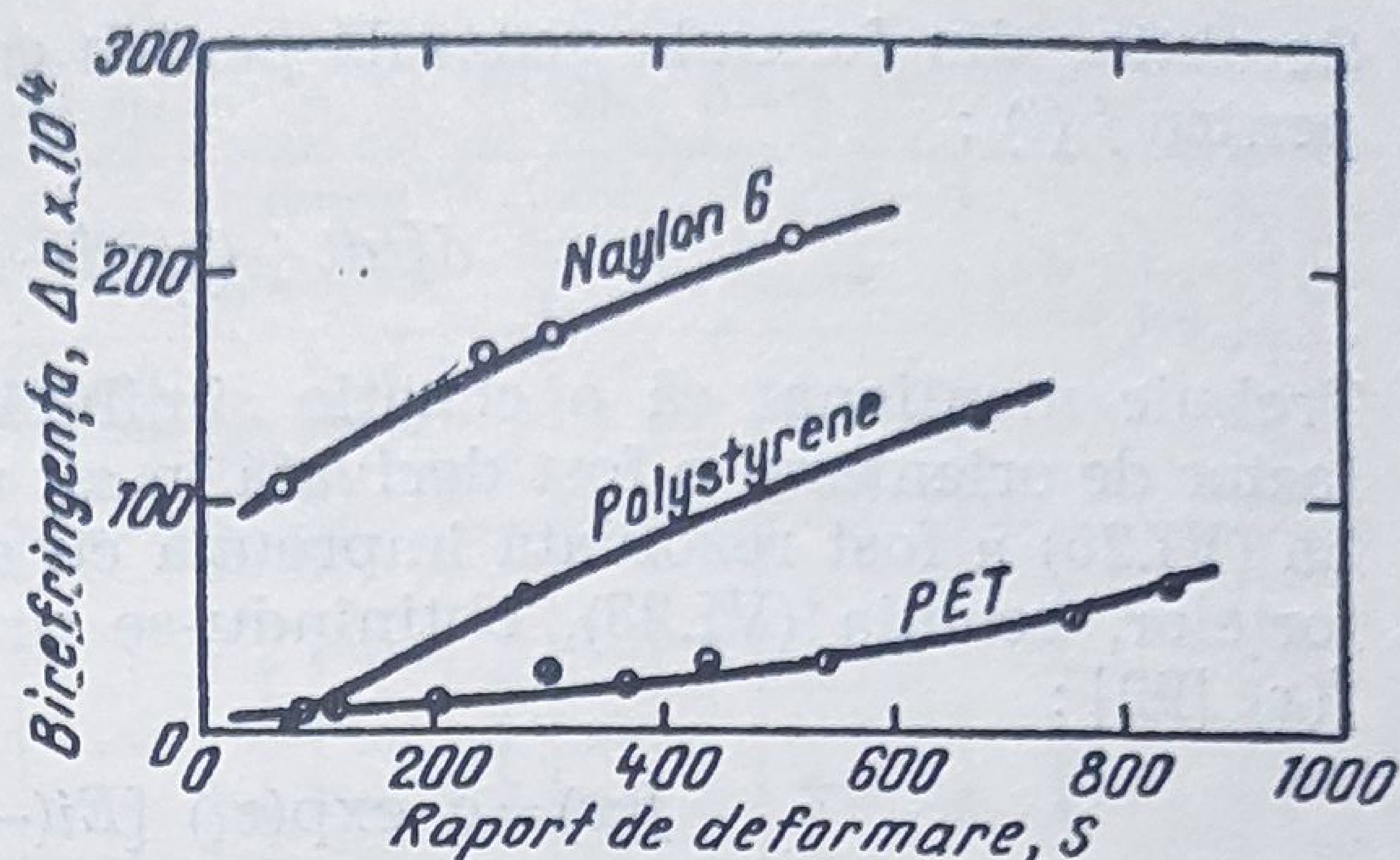


Fig. VI.36. Birefringența fibrelor filate din topitură, neetirate, raportată la inversul diametrului filamentului individual d_L^{-1}. Viteza de depunere V_L și raportul de deformare S, fiind constante.

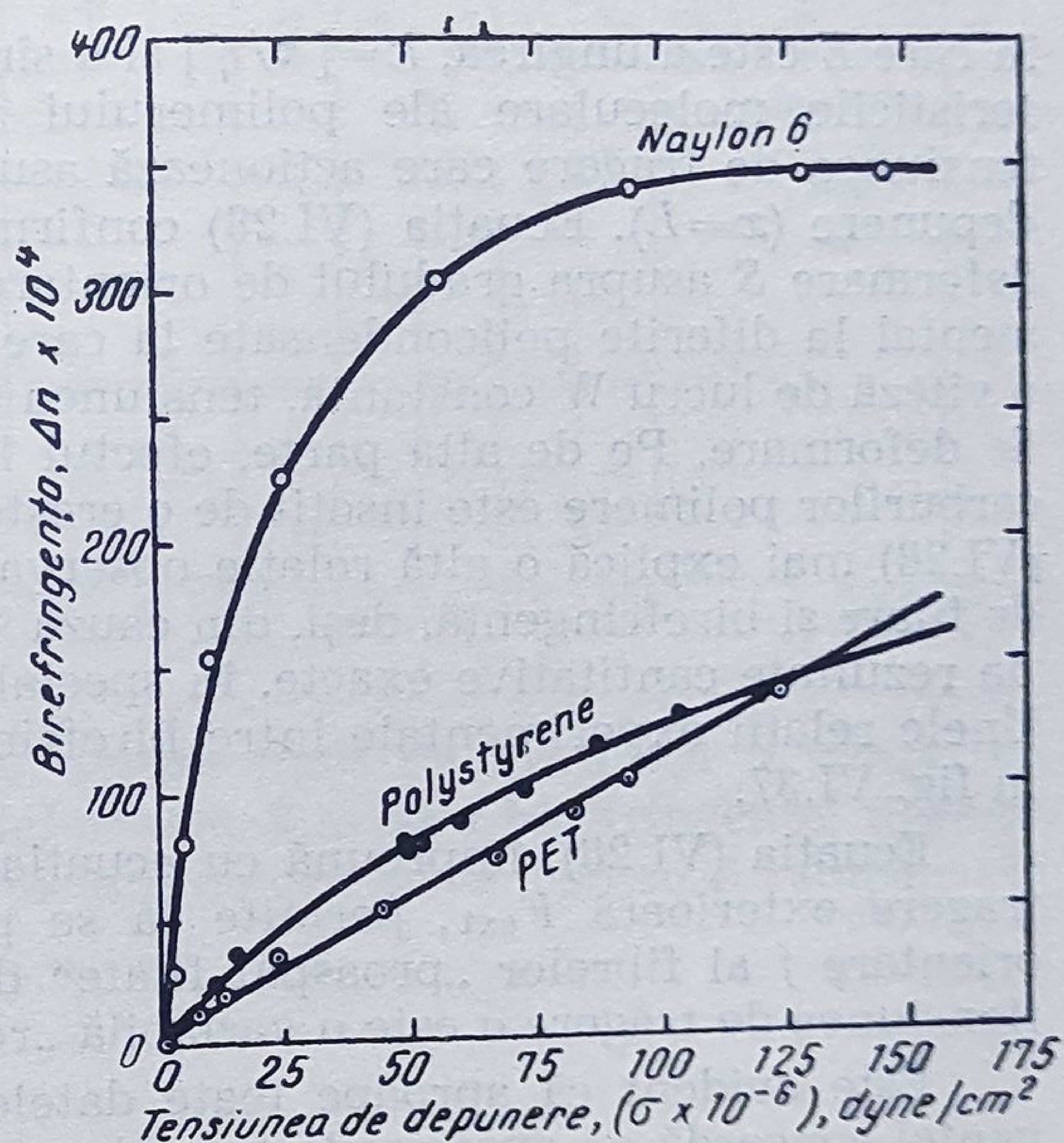


Fig. VI.37. Birefringența fibrelor filate din topitură, neetirate, raportată la tensiunea de depunere.

Relațiile exacte între factorul de orientare f în condițiile de orientare în stare staționară, care intervin la filare și parametrii de filare sînt foarte complexe. Admițînd într-o primă aproximație că factorul de orientare f_{st} în stare staționară este proporțional cu produsul dintre gradientul de viteză paralel q^* și timpul de relaxare τ:

$$f_{st} \approx a \cdot q^* \cdot \tau \tag{VI.24}$$

și că timpul de relaxare a stării staționare t_u^* este egal cu timpul de relaxare τ:

$$t_u^* \approx \tau. \tag{VI.25}$$

Se obţine din formula generală pentru condiţii neizoterme, ecuaţia simplă pentru $f(t)$:

$$df/dt+(1/\tau)f-aq^*=0. \qquad \text{(VI.26)}$$

Trebuie menţionat că o ecuaţie similară (pentru birefringenţă în loc de factor de orientare) a fost derivată în alt mod de Nishiumi [92]. Apoi ecuaţia (VI.26) a fost rezolvată împreună cu ecuaţia simplificată a echilibrului forţelor, ecuaţia (VI.23), obţinîndu-se următoarea relaţie pentru $f(t)$ sau $f(x)$ [99] :

$$f(x)=a\ \exp(z_1)\ [Ei(-z_0)-Ei(-z)] \qquad \text{(VI.27)}$$

cu $z(x)=1/q^*\tau$

şi pentru valoarea finală la dispozitivul de depunere $(x=L)$:

$$f(L)=a\exp(1/k\sigma)\ [(Ei(-S/k\sigma)-Ei(-1/k\sigma)] \qquad \text{(VI.28)}$$

în care E este alungirea, $k=[\tau/\eta^*]$ şi a sînt constante determinate de caracteristicile moleculare ale polimerului respectiv, iar $\sigma=[(F_{ext}/A_L]$ este tensiunea de tragere care acţionează asupra liniei de filare la punctul de depunere $(x=L)$. Ecuaţia (VI.28) confirmă efectul minor al raportului de deformare S asupra gradului de orientare, după cum s-a constatat experimental la diferite policondensate la care pentru o viteză V_L constantă şi o viteză de lucru W constantă, tensiunea practic nu se modifică cu raportul de deformare. Pe de altă parte, efectul lui S asupra birefringenţei hidrocarburilor polimere este însoţit de o creştere a tensiunii de tragere. Ecuaţia (VI.28) mai explică o altă relaţie observată experimental, între variabilele de filare şi birefringenţă, deşi, din cauza simplificărilor introduse, nu poate da rezultate cantitative exacte, în special pentru valori mari ale lui $(q^*\tau)$. Unele relaţii experimentale între birefringenţă şi tensiune sînt prezentate în fig. VI.37.

Ecuaţia (VI.28), împreună cu ecuaţia corespunzătoare pentru forţa de tragere exterioară F_{ext}, permite să se prezică dependenţa factorului de orientare f al fibrelor „proaspăt filate" de variabilele de filare „primare" (tensiunea de tragere σ este o variabilă „rezultantă").

Este evident că aproape toate datele experimentale asupra birefringenţei concordă cu aprecierile teoretice pentru factorul de orientare f. Fac excepţii studiile lui Manabe asupra efectului temperaturii ambiante T_s [100] şi studiile lui Higgins-Bryant asupra efectului vitezei de depunere V_L la W constant [101]. Trebuie menţionat că în realitate birefringenţa depinde la fel de mult de orientare ca de gradul de cristalinitate al fibrelor. O creştere a birefringenţei într-un anumit domeniu de temperaturi ambiante T_s, aşa cum a observat Manabe s-ar putea datora creşterii simultane a gradului de cristalinitate ν mai curînd decît creşterii factorului de orientare f (tabelul VI.7).

TABELUL VI.7.

Efectul condițiilor de filare asupra cristalinității fibrelor filate din topitură

Polimeri	Parametri studiați	Variabilele de filare										Cristalinitatea teoretică, ν	Densitatea obținută ρ
		Primare						Secundare					
		T_0	T_s	condiții de răcire	d_0	W/n	V_L	L	d_L	V_0	S		
Polietilenă	W	=	=	=	=	↑	=	=	↑	↑	↓	↑	
	W, d_0	=	=	=	↑	↑	=	=	↑	=	=	↑	
	V_L	=	=	=	=	=	↑	=	=	=	↑	↓	↓
	V_L, d_0	=	=	=	↓	=	↑	=	↓	↑	=	↓	↑
Polipropilenă	V_L, W	=	=	=	=	=	↑	=	↓	=	=	↓	
	d_0, (S)	=	=	=	↑	=	=	=	=	↓	↑	↑(≈)	
Polipropilenă, polietilenă	T_0	↑	=	=	=	=	=	=	=	=	=	↓	↓
Polietilenă, polipropilenă	T_s	=	↑	=	=	=	=	=	=	=	=	↑	↓
Polietilenă, polipropilenă	Intensitatea de răcire	=	=	α ↑*	=	=	=	=	=	=	=	↓	↓
	L	=	=	=	=	=	=	↑	=	=	=	↑(≈)	
	Masa moleculară	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	depinde de sist. respectiv.	
	Adăugarea de plastifiant (τ, $E\eta$)	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=		
	Adăugare de pigmenți	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	↑	

↑ parametrul crește ; ↓ parametrul scade ; = parametrul rămîne constant ; ≈ parametrul rămîne aproape constant.

Se poate spune același lucru despre lipsa de influență a vitezei de depunere V_L și a raportului de deformare S asupra birefringenței fibrelor polietilenice, la care creșterea factorului de orientare f poate fi compensată de scăderea cristalinității ν.

VI.6.5. *Cristalinitatea*

Cristalinitatea este un alt factor care, împreună cu orientarea, influențează puternic caracteristicile fizice ale fibrelor neetirate și comportarea lor la etirare. S-a arătat că structura cristalină, gradul de cristalinitate ν și morfologia zonelor cristaline sînt strîns legate de condițiile de filare, în primul rînd de relațiile *temperatură-timp*.

Ținînd seama că soluțiile exacte ale ecuațiilor cineticii de cristalizare la filarea din topitură ar fi prea complicate și greu de urmărit, se discută

un model simplificat, pentru a descrie cristalizarea din punct de vedere al variabilelor de filare, așa cum s-a făcut pentru orientarea moleculară. Orice polimer cristalizabil poate fi caracterizat prin constanta de viteză de cristalizare dependentă de timp K (T), definită prin inversul jumătății de timp de cristalizare (fig. VI.37). Viteza de cristalizare K este egală cu zero peste temperatura de topire T_m și sub o anumită temperatură limită, în aparență apropiată de temperatura de tranziție vitroasă. Mai departe vom defini lățimea pe jumătate a curbei de viteză de cristalizare $D=T_1-T_2$ și *cristalinitatea cinetică*, G rezultînd din integrala :

$$G=\int_{T_g}^{T_m} K(T)\,\mathrm{d}T\approx K^*\cdot D \qquad \text{(VI.29)}$$

în care K^* este viteza maximă de cristalizare (fig. VI.38).

Cristalinitatea cinetică determină gradul de cristalinitate obținut pentru un anumit material supus la răcire, de la T_m la T_g, cu o viteză de răcire de o unitate, cu condiția ca cristalizarea să fie cvasi-izotermă și cvasi-staționară. Gradul de cristalinitate ν a două materiale diferite răcite cu o viteză de răcire egală (și constantă) va depinde de G. Datele privind cristalizarea cinetică pentru diferiți polimeri au fost reunite în tabelul VI.8. Pe baza datelor din tabela VI.8. se pot presupune efectele cristalizării în condiții neizoterme pentru diferite materiale. Astfel, ar fi de așteptat că la aceeași viteză de răcire (constantă) gradul de cristalinitate al naylonului 6,6 să fie de 60—120 ori mai mare decît al polietilenterftalatului respectiv ($G=$ $=133$ și 0,53—1,0) și de circa 20 ori mai mare decît al naylonului 6 ($G=6{,}66$). Acest model simplu nu ține seama de numeroase fenomene importante care se produc în condiții neizoterme, ca nuclearea atermică și efectele de stare nestaționară discutate în teoria mai exactă și ca atare nu poate da rezultate cantitative precise în special pentru gama de viteze de răcire foarte mari și grade de cristalizare foarte ridicate.

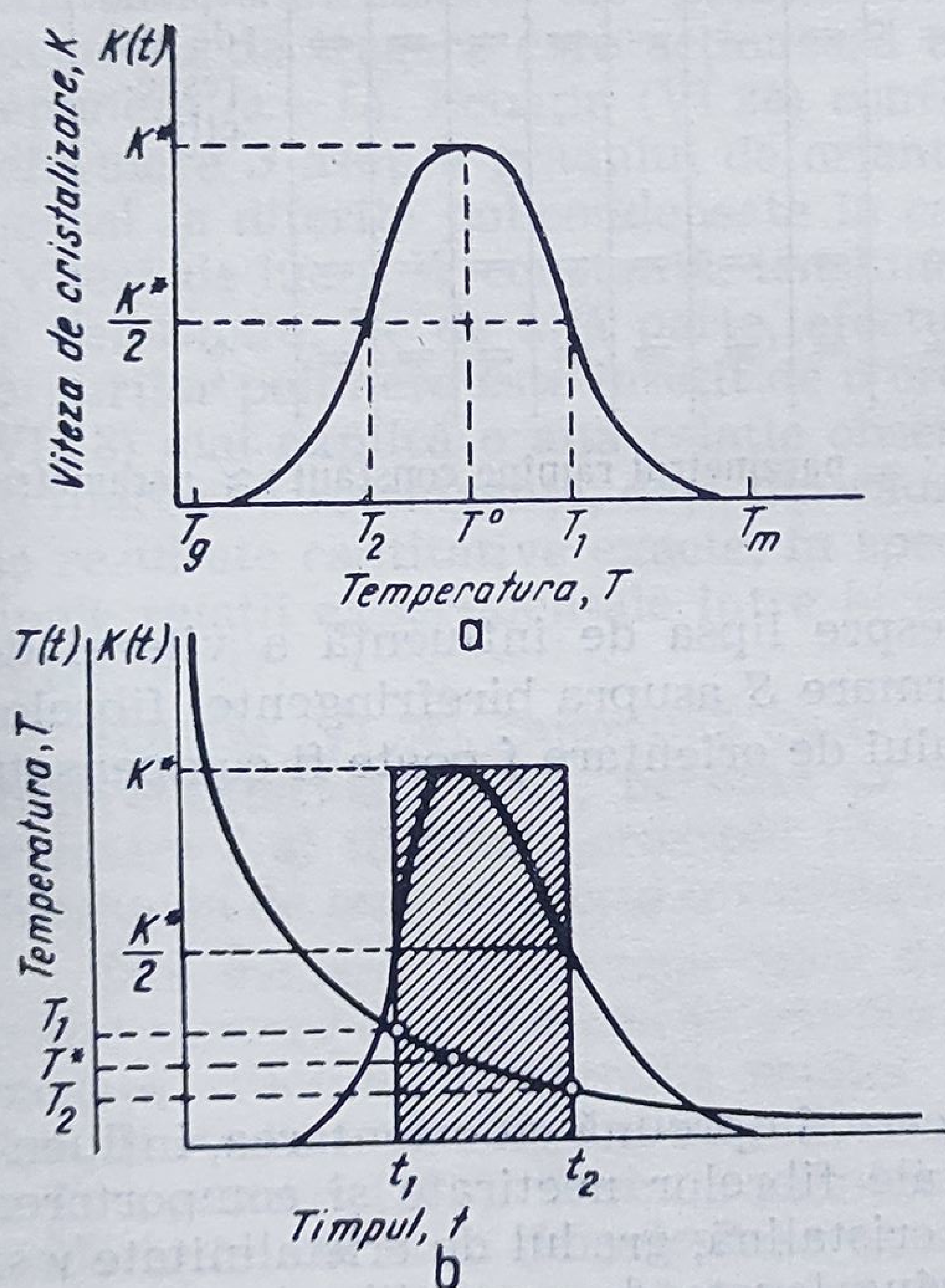


Fig. VI.38. Caracteristicile vitezei de cristalizare :

a — temperatura dependentă de viteza de cristalizare $K(t)$; *b* — curba de răcire $T(t)$ și viteza de cristalizare dependentă de temperatura $K(t)$.

Pentru a aprecia efectele cristalizării neizoterme la filarea din topitură, se va stabili gradul de cristalinitate aproximativ din relația :

$$\nu \approx \int_0^{t_L} K[T(t)]\,dt \approx$$

$$\approx K^*(t_2 - t_1) \qquad \text{(VI.30)}$$

în care t_L este timpul corespunzător pentru ca un element din filamentul în mers să atingă dispozitivul de depunere $(x = L)$

$$t_L = \int_0^L dx/V \qquad \text{(VI.31)}$$

t_1 și t_2 respectiv sînt timpurile corespunzătoare atingerii temperaturii T_2 *și* T_1 (figura VI.38, *b*).

Aproximația [86] este valabilă cînd cristalizarea începe la sau peste temperatura de topire și se termină la sau sub temperatura de tranziție vitroasă, adică atunci cînd sînt satisfăcute următoarele condiții :

$$T_0 \geqq T_m \qquad \text{(VI.32)}$$

$$T_L (\approx T_s) \leqq T_g \qquad \text{(VI.33)}$$

Semnificația geometrică a acestor condiții este de asemenea evidentă în fig. VI.38,*b*.

Prima condiție, cea a ecuației (VI.32), este totdeauna satisfăcută la filarea din topitură, a doua condiție, ecuația (VI.33) este echivalentă cu condiția de stabilitate cinetică a structurii cristaline la temperatura T_L (sau temperatura mediului ambiant T_s) și este

TABELUL VI.8.

Caracteristicile de cristalizare pentru diferiți polimeri

Polimer	T_m, °K	T_m, °C	T^*, °C	T_1, °C	T_2, °C	D, °C	K^*, s^{-1}	G, °C/s	T_g, °C	Referințe bibliografice
Cauciuc	303	30	−24	−12,2	−34,6	−22,4	$1,4\cdot10^{-4}$	$3,14\cdot10^{-3}$	−75	Wood și Bekkedahl
Propilenă izotactică	453	180	(65)	(95)		(60)	0,55	33	−20	Magill
PET	540	267	190	222	158	64	0,016	1,0	+67	Cobbe și Burton
			180	207	147	60	0,0088	0,53		Rybnikar
Naylon 6	500	228	145,6	169,4		(47,6)	0,14	6,66	+45	Magill
Naylon 6,6	537	264	(150)	(190)		(80)	1,66	133	+45	Magill
Polistiren izotactic	513	240	170	190	150	40	$3,7\cdot10^{-3}$	0,148	+100	Boon

Valorile în paranteze au fost extrapolate din date experimentale care acoperă un domeniu de temperatură mai îngust și de aceea trebuie considerate ca aproximative.

T_g = temperatura de tranziție vitroasă ;
T_m = temperatura de topire ;
T^* = temperatura corespunzătoare vitezei maxime de cristalizare ;
D = $(T_1 - T_2)$, lățimea pe jumătate a curbei de viteză de cristalizare ;
K^* = $K(T^*)$ viteza maximă de cristalizare ;
K = viteza de cristalizare ;
G = K^*D cr stalinitatea cinetică.

satisfăcută pentru material cu temperaturi de tranziţie suficient de ridicate (poliester, polistiren) şi nu este satisfăcută pentru policlorura de viniliden (T_g=—17 °C) sau propilenă (T_g=—18 °C), care după cum se ştie, cristalizează la temperatura ambiantă.

Folosind relaţia temperatură-timp, din ecuaţia (VI.19), cu d şi α^* corespunzînd punctului de temperatură T^* (temperatura la viteza maximă de cristalizare), se obţine pentru gradul de cristalinitate [102] :

$$\nu(t_L) \approx K^* \frac{\rho C_p \cdot d(T^*)}{4\alpha^*(T^*)} \ln \frac{T^*+D/2-T_s}{T^*-D/2-T_s} . \qquad \text{(VI.34)}$$

Din ecuaţia (VI.34) rezultă că gradul de cristalinitate al fibrei „proaspăt filate" ν/t_L, depinde de caracteristicile materialului K^*, D şi T^* (creşte cu K^* şi D şi scade cu T^*), cît şi de parametrii legaţi de viteza de răcire ($\alpha/\rho C_v$) şi de T_s. Efectul variabilelor cinetice de filare V_0, V_L, W este legat de diametrul filamentului în punctul corespunzător temperaturii T^*—$d(T^*)$ şi de coeficientul de transfer de căldură în acest punct, $\alpha^*(T^*)$. Rezultatele unei analize a influenţei diferitelor variabile ale filării asupra gradului de cristalinitate ν a fibrelor neetirate pe baza ecuaţiei (VI.32), împreună cu o distribuire simplificată a vitezei, sînt prezentate în tabelul VI.8. Se cunosc date experimentale cu privire la relaţia între gradul de cristalinitate şi condiţiile de filare.

Datele experimentale sînt în concordanţă cu aprecierile teoretice, în afară de două excepţii. Trebuie menţionat că tratamentul simplificat de mai sus (ecuaţia VI.32) nu ia în considerare efectele tensiunii şi orientării posibile în sistemele macromoleculare. Diacik [103] şi colaboratorii săi au constatat că densitatea fibrelor polipropilenice creşte odată cu viteza de depunere, ca şi birefringenţa şi factorul de orientare în raze X. Efectele secundare ale orientării şi tensiunii pot să explice eventual creşterea de densitate observată.

De obicei, factorii principali care determină cristalinitatea fibrelor filate din topitură (neetirate), sînt cei legaţi de răcire, coeficienţii de transfer de căldură (tipul de mediu de răcire, viteza de suflare a aerului etc.), temperatura mediului de răcire T_S şi diametrul filamentului individual d^Δ proporţional cu inversul suprafeţei specifice. Celelalte variabile au o importanţă secundară. Cealaltă grupă de factori este legată de polimerul însuşi. Se pare că viteza maximă de cristalizare $K^* \rightarrow K^*$ şi deci cristalinitatea ar creşte prin adaos de agenţi de nucleare, cu pigmenţi organici şi anorganici [104] etc. Nu există însă date experimentale privind asemenea efecte în condiţiile filării din topitură.

Efectul variabilelor de filare asupra cristalinizării nu se limitează la gradul de cristalinitate. Este de aşteptat ca şi dimensiunea cristalelor şi morfologia lor să fie determinate de condiţiile de filare, viteza de răcire este şi aici factorul cel mai important. Există însă un număr foarte redus de date experimentale cu privire la acest subiect. De obicei fibrele filate din topitură prezintă o morfologie nesferulitică, au fost observate forme

morfologice mari (sferulite), în mod sporadic, numai în fibre din polimeri care cristalizează rapid în condiţii de răcire înceată [105, 106].

Altă problemă este cea legată de structurile reţelelor cristaline ale fibrelor filate din topitură. S-a stabilit în diferite cazuri că formele structurale în fibrele proaspăt filate diferă de cele obţinute în mostrele cristalizate încet din topituri sau soluţii, sau etirate la rece sau tratate la cald. Un exemplu de asemenea diferenţă este polipropilena izotactică, care formează structuri paracristaline hexagonale la filarea din topitură cu viteze de răcire suficient de mari şi formează structuri cristaline monoclinice, dacă este supusă la răcire înceată [107]. Se observă o comportare similară la policaproamidă (naylon 6) forma mezomorfă (hexagonală β sau γ) apare la filarea din topitură, iar forma cristalină α (monoclinică) apare la răcire înceată sau la etirarea la rece şi în tratamentul la cald [108, 111]. Structura modificării produse în timpul filării din topitură depinde şi de natura mediului de răcire folosit (aer, abur, lichid, băi etc.), precum şi de gradul de orientare moleculară respectiv [112, 113]. Ishizuka şi colaboratorii săi au observat la fibrele polipropilenice filate din topitură două modificări structurale pentru care au fost propuse configuraţii de catene întinse şi îndoite. S-a stabilit că creşterea orientării la filare este însoţită de o creştere a conţinutului de formă întinsă.

Cristalinitatea fibrelor „proaspăt filate“ se schimbă în operaţiile de prelucrare ulterioare. Ea se modifică în procesul de etirare şi creşte de obicei în timpul tratamentului la cald, care măreşte totodată dimensiunea medie şi gradul de perfecţiune al cristalelor. Uneori tratamentul la cald este însoţit şi de o transformare structurală (naylon 6, polipropilenă). Fibrele filate în stare amorfă, suprarăcite (poliesterice, polistirenice), cristalizează în timpul etirării şi tratamentului la cald. Diferenţele între cristalinitatea fibrelor neetirate şi tratate la cald reiese clar din roentghenograme. Deşi structura fibrelor proaspăt filate se modifică radical în operaţiile ulterioare de prelucrare, structura iniţială influenţează puternic condiţiile de etirare şi în mod indirect controlează structura şi proprietăţile materialului finit.

Modificarea cristalinităţii fibrelor „proaspăt filate“ se poate produce şi în timpul condiţionării, înainte de etirare. Din punct de vedere teoretic ar fi de aşteptat ca materialele la care temperatura de tranziţie vitroasă T_g este mai ridicată decît temperatura mediului ambiant T_s (mai precis temperatura de condiţionare), să fie stabile din punct de vedere cinetic (viteza de cristalizare $K=0$, fig. VI.38, *a*). Este bine cunoscut că fibrele de policlorură de viniliden ($T_g=-17$ °C) suprarăcite în timpul filării, cristalizează imediat înainte de depunere, spre deosebire de fibrele poliesterice ($T_g=+67$ °C) şi polistirenice ($T_g=+100$ °C), care sînt practic stabile în stare amorfă. Temperaturile de tranziţie vitroasă ale naylonului 6 şi 66 sînt considerate de obicei de ordinul a 40—50 °C [114, 115]. Fibrele filate din topitură din aceşti polimeri suferă însă modificări de structură prin condiţionare la temperatura ambiantă. Aceste modificări urmărite cu raze X şi prin metode optice [116, 117] par să fie legate de cristalizarea

în continuare, indusă de apa absorbită din atmosferă. Acest efect al cristalizării ulterioare este probabil cauza lipsei totale de influență a condițiilor de filare asupra densității fibrelor de naylon 6 neetirate, observată recent de Wasiak și colaboratorii [118].

VI.6. Efectul orientării și cristalinității asupra comportării fibrelor neetirate

Structura fibrelor proaspăt filate este strîns legată de proprietățile lor fizice și ca urmare influențează procesul de etirare și caracteristicile textile ale materialului finit. Atît gradul de cristalinitate ν (caracterizat prin densitatea ρ sau prin difracția radiațiilor X) cît și gradul de orientare, influențează proprietățile mecanice ale fibrelor și anume tensiunea la întindere în timpul etirării σ^*, rezistența la rupere R, alungirea la rupere E, modulul de elasticitate, raportul maxim de etirare etc. Anumite relații tipice sînt prezentate în figurile VI.39, VI.40. Figura VI.39 prezintă corelația între rezistența la rupere R și alungirea de rupere E, precum și birefringența Δn a fibrelor poliamidice și poliesterice neetirate. Este evident că o creștere a orientării (birefringența) conduce la creșterea rezistenței la rupere și la scăderea alungirii. La viteze de filare și de răcire suficient de mari și deci grade de orientare ridicate este posibil în principiu să se obțină fibre care nu mai necesită o etirare ulterioară (alungire de rupere 20—60%) [70, 72, 73, 119, 120]. Cu toate că o asemenea tehnică de filare nu s-a introdus în industrie probabil din motive tehnice și economice, există brevete care revendică fabricarea fibrelor orientate printr-un procedeu într-o singură fază, fără etirare [121, 122].

O creștere a orientării ca și a cristalinității este însoțită de obicei de o creștere a tensiunii de întindere σ^* care controlează procesul de etirare. Anumite relații tipice între σ^* și birefringență și densitatea fibrelor neetirate, sînt indicate în fig. VI.40. Se observă relații similare între σ^* și densitate și la fibrele de naylon 6 [123]. Ca o consecință a relației între tensiunea de întindere σ^* și caracteristicile structurale ale fibrelor neetirate, nu numai variația grosimii fibrelor neetirate ci orice variație a structurii poate provoca neuniformități ale fibrelor etirate. Există de asemeni date experimentale care indică efectul orientării asupra modulului Young al fibrelor polipropilenice neetirate [124], precum și numeroase corelații între rapoartele de etirare așa-numite „naturale“ și „maxime“ și condițiile de filare la fibre poliamidice, poliesterice [125—127], polietilenice [119] și polipropilenice [124].

Este bine cunoscut în tehnologia fibrelor chimice că în anumite condiții (temperaturi coborîte și viteze mari de etirare, cristalinitate mare a materialului care se etirează) procesul de etirare, decurge cu variații de tensiune și dă fibre neregulate [128]. În asemenea condiții, procesul de etirare poate conduce la fibre microporoase, cu densități foarte mici (ρ poate

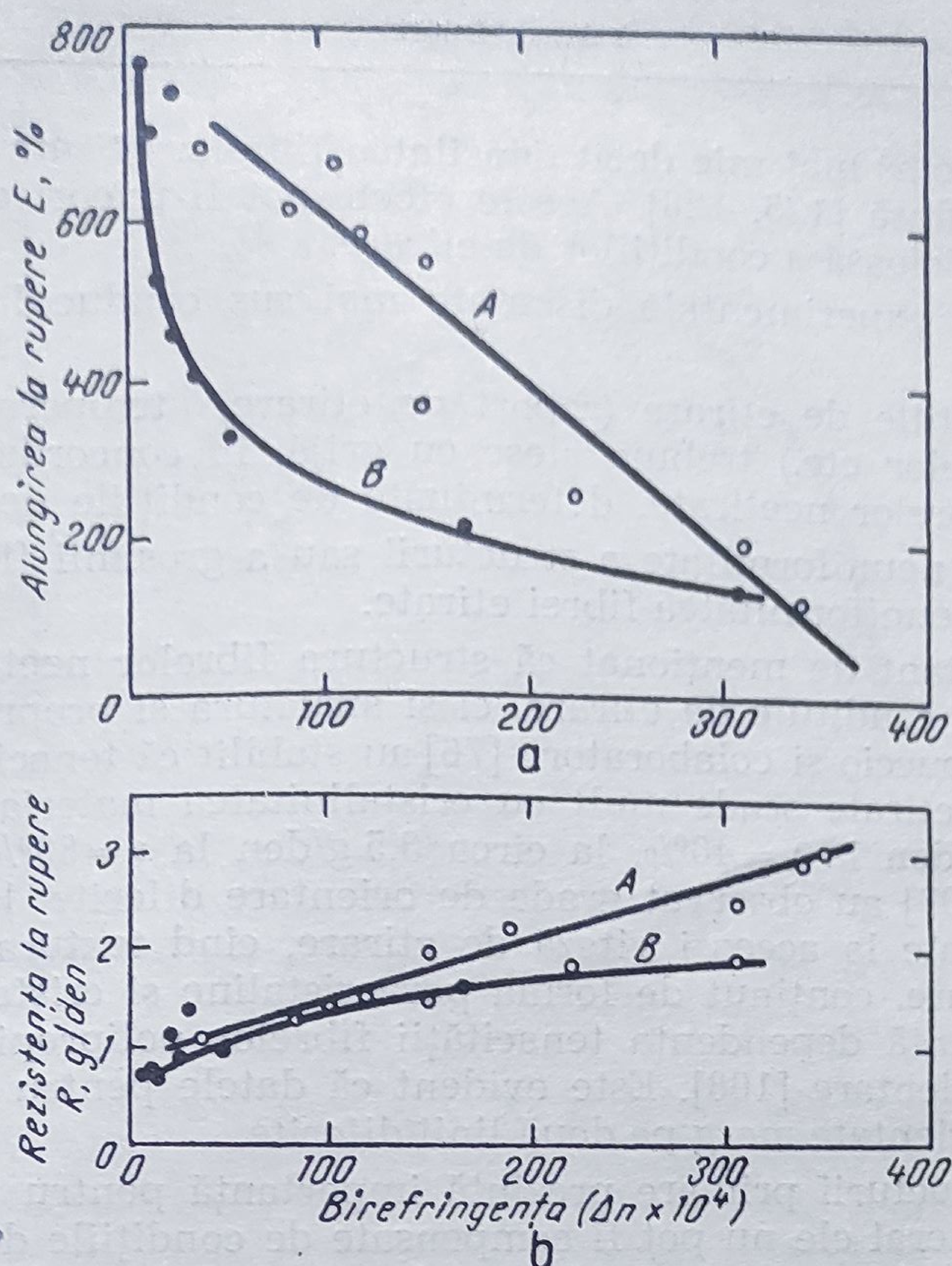


Fig. VI.39. *a* — alungirea fibrelor neetirate E raportată la birefringență ; *b* — rezistența la rupere R raportată la birefringență :
A — naylon; *B* — polietilentereftalat.

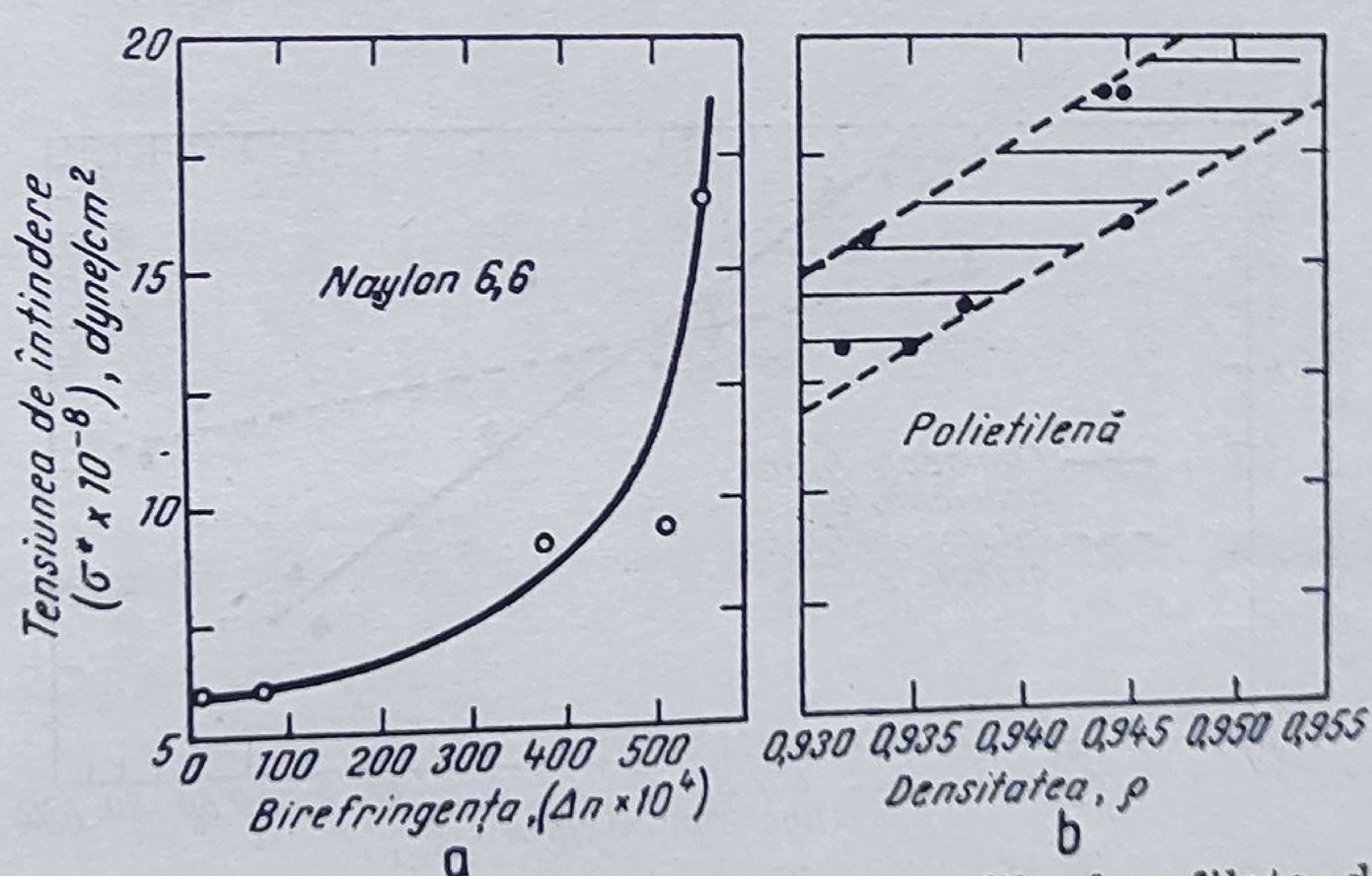


Fig. VI.40. Tensiunea la întindere σ* a fibrelor filate din topitură neetirată, raportată la caracteristicile structurale :
a — birefringența pentru naylon 6,6; *b* — densitate pentru polietilenă [119].

fi cu 0,2—0,3 g/cm³ mai mic decît densitatea fibrelor etirate normal) și cu transparență redusă [125, 128]. Aceste efecte pot fi uneori eliminate prin modificarea judicioasă a condițiilor de etirare.

Rezultatele experimentale discutate mai sus conduc la următoarele concluzii :

1 — Condițiile de etirare (raport de etirare, temperatură, viteză, umiditatea fibrelor etc.) trebuie alese cu grijă, în concordanță cu structura reală a fibrelor neetirate, determinate de condițiile de filare.

2 — Orice neuniformitate a structurii sau a grosimii fibrei neetirate are ca urmare neuniformitatea fibrei etirate.

Este important de menționat că structura fibrelor neetirate influențează nu numai condițiile de etirare, ci și structura și proprietățile fibrelor etirate. Cappuccio și colaboratorii [76] au stabilit că tenacitatea fibrelor polipropilenice etirate scade mult cu cristalinitatea materialului neetirat de la circa 8 g/den la $\nu=40\%$, la circa 3,5 g/den la $\nu=80\%$. Sheehan și colaboratorii [107] au observat grade de orientare diferite la fibre polipropilenice etirate la aceeași viteză de etirare, cînd textura materialului neetirat (orientare, conținut de forma paracristaline și cristaline) variază. Fig. VI.41 prezintă dependența tenacității fibrelor polipropilenice etirate de gradul de orientare [108]. Este evident că datele pentru fibrele filate, neorientate și orientate merg pe două linii diferite.

Efectele structurii primare prezintă importanță pentru tehnologia fibrei, căci în general ele nu pot fi compensate de condițiile de etirare. Etirarea la cald sau la rece este totdeauna legată de o anumită distrugere a structurii primare și de formarea parțială a unei structuri noi. Cu cît este mai pronunțată structura primară, cu atît este mai mare efectul de distrugere al etirării și mai puțin perfectă structura nouă. De aceea, din punct de vedere structural, structurile ideale la fibrele orientate ar re-

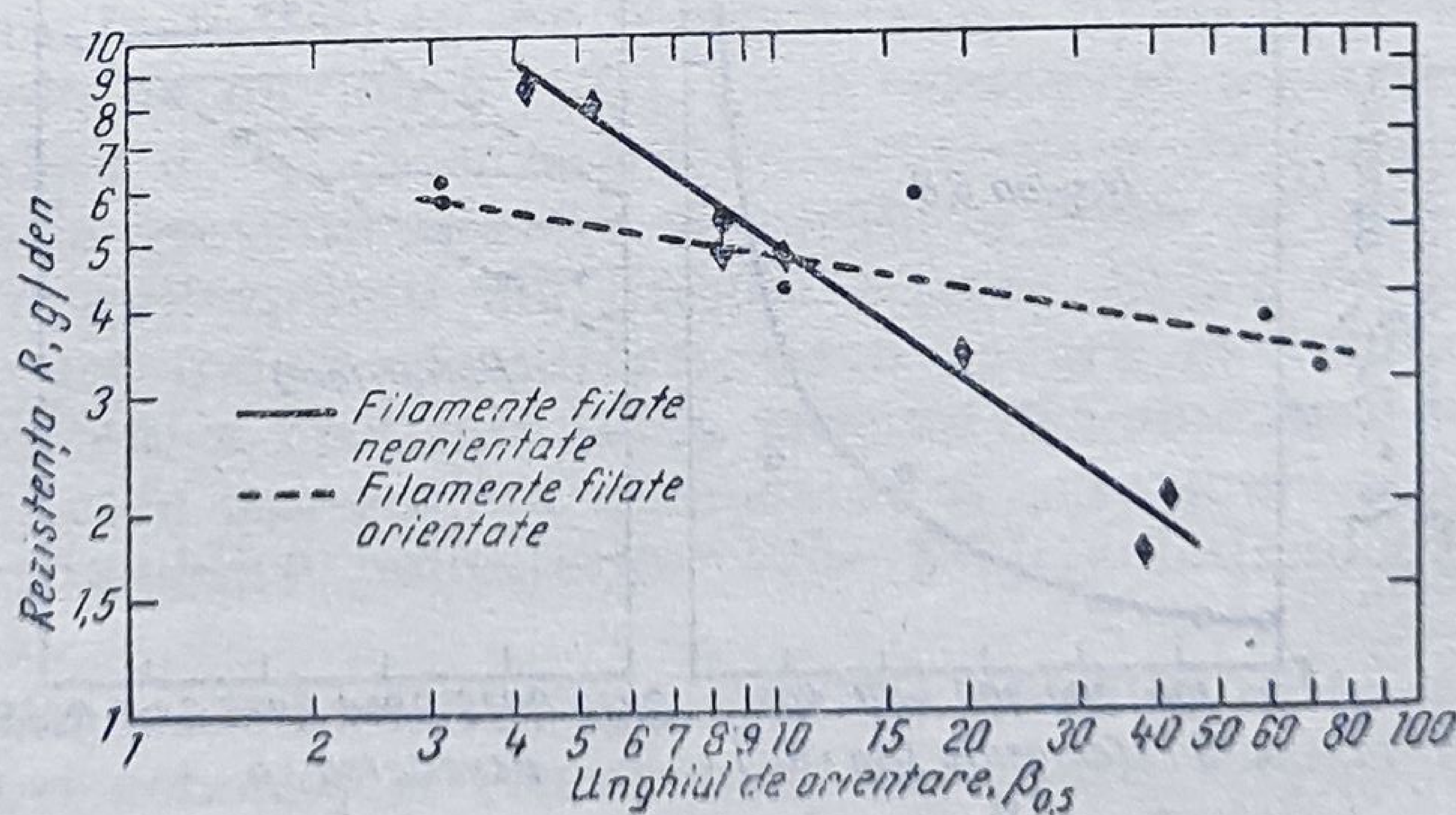


Fig. VI.41. Rezistența la rupere a fibrelor polipropilenice etirate raportată la unghiul de orientare $\beta_{0,5}$ [117].

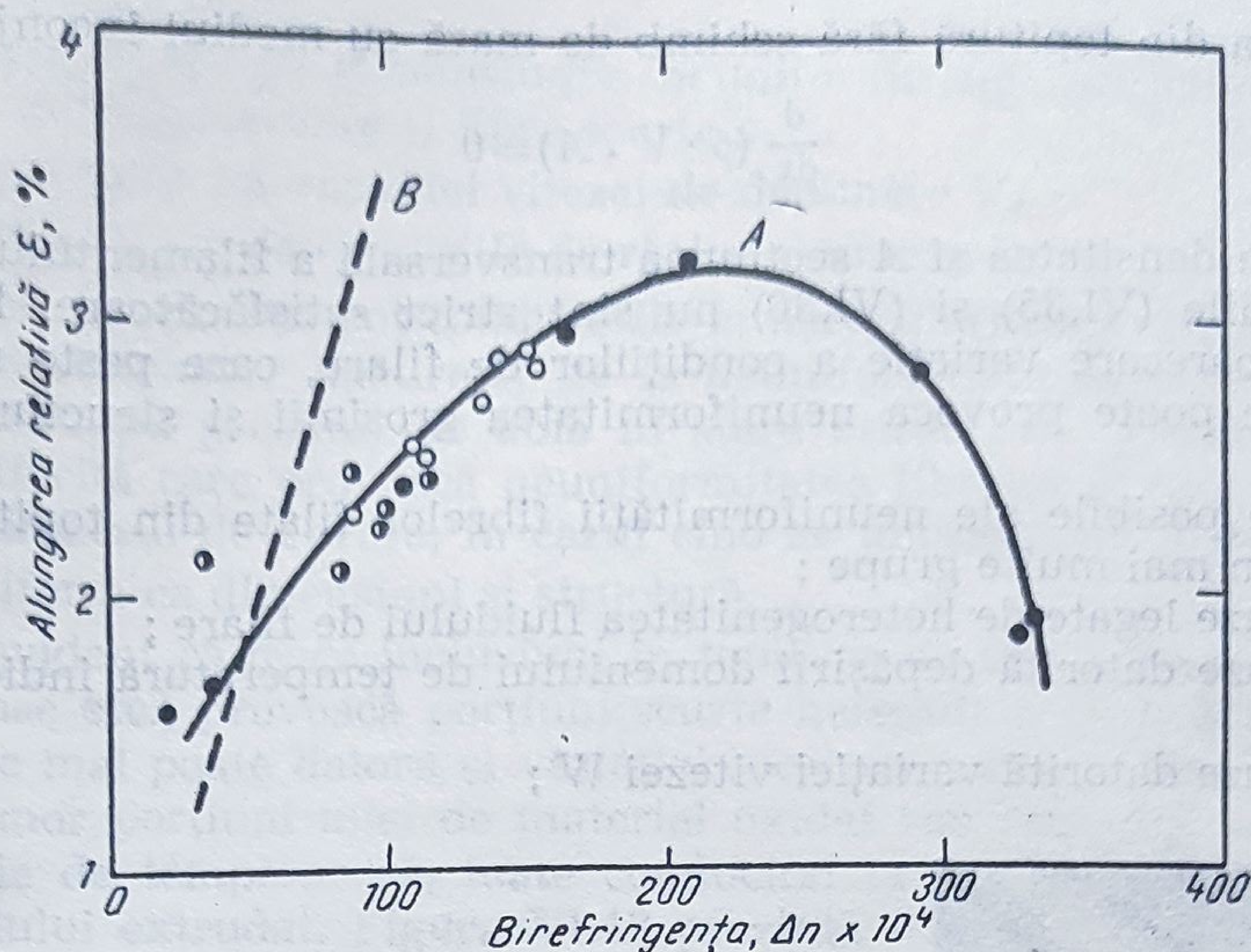


Fig. VI.42. Alungirea relativă a fibrelor de naylon 6, neetirate, raportate la birefringența Δn :
A — T=20 °C, 60% Ur [129] ; B — 20 °C, 65% Ur [117].

zulta fie prin orientarea la filare, fie prin etirarea fibrelor complet izotrope și amorfe, funcție de factorii tehnici și economici.

Alt efect important legat de structura fibrelor hidrofile proaspăt filate (poliamide) este umflarea, care însoțește absorbția apei. Absorbția apei și umflarea corespunzătoare sînt puternic influențate de structura fibrelor proaspăt filate. Figura VI.42 arată dependența alungirii relative ε a fibrelor naylon 6 neetirate de birefringența lor Δn. [129]. Boasson și Sheers au observat efecte similare [117].

Este evident că umflarea crește pentru un anumit domeniu de birefringență. De asemenea s-a stabilit că această umflare scade cu cristalinitatea (densitatea) fibrelor neetirate. Importanța acestor efecte constă în variația compactității și regularității de împachetare a firelor neetirate, filate în diferite condiții. O umflare prea mare provoacă alunecarea firului de pe bobină. Cristalinitatea cît și orientarea influențează totodată cinetica și echilibrul de absorbție a solvenților ca și afinitatea tinctorială a fibrelor.

VI.7. Condiții de filare nestaționare și fibre neuniforme

În acest capitol filarea fibrei a fost considerată ca un proces staționar, adică s-a admis că într-un punct dat al liniei de filare, viteza V, presiunea p, temperatura T, compoziția c etc. sînt constante în timp :

$$\frac{\delta}{\delta t}(V, p, T, c, \ldots)=0 \qquad \text{(VI.35)}$$

şi la filarea din topitură fără schimb de masă cu mediul înconjurător :

$$\frac{d}{dx}(\rho \cdot V \cdot A)=0 \qquad \text{(VI.36)}$$

unde ρ este densitatea şi A secţiunea transversală a filamentului. În realitate, ecuaţiile (VI.35) şi (VI.36) nu sînt strict satisfăcătoare. Există totdeauna o oarecare variaţie a condiţiilor de filare, care peste un anumit nivel critic poate provoca neuniformitatea grosimii şi structurii fibrelor rezultate.

Cauzele posibile ale neuniformităţii fibrelor filate din topitură pot fi împărţite în mai multe grupe :

— cauze legate de heterogenitatea fluidului de filare ;

— cauze datorită depăşirii domeniului de temperatură indicat pentru filare ;

— cauze datorită variaţiei vitezei W ;

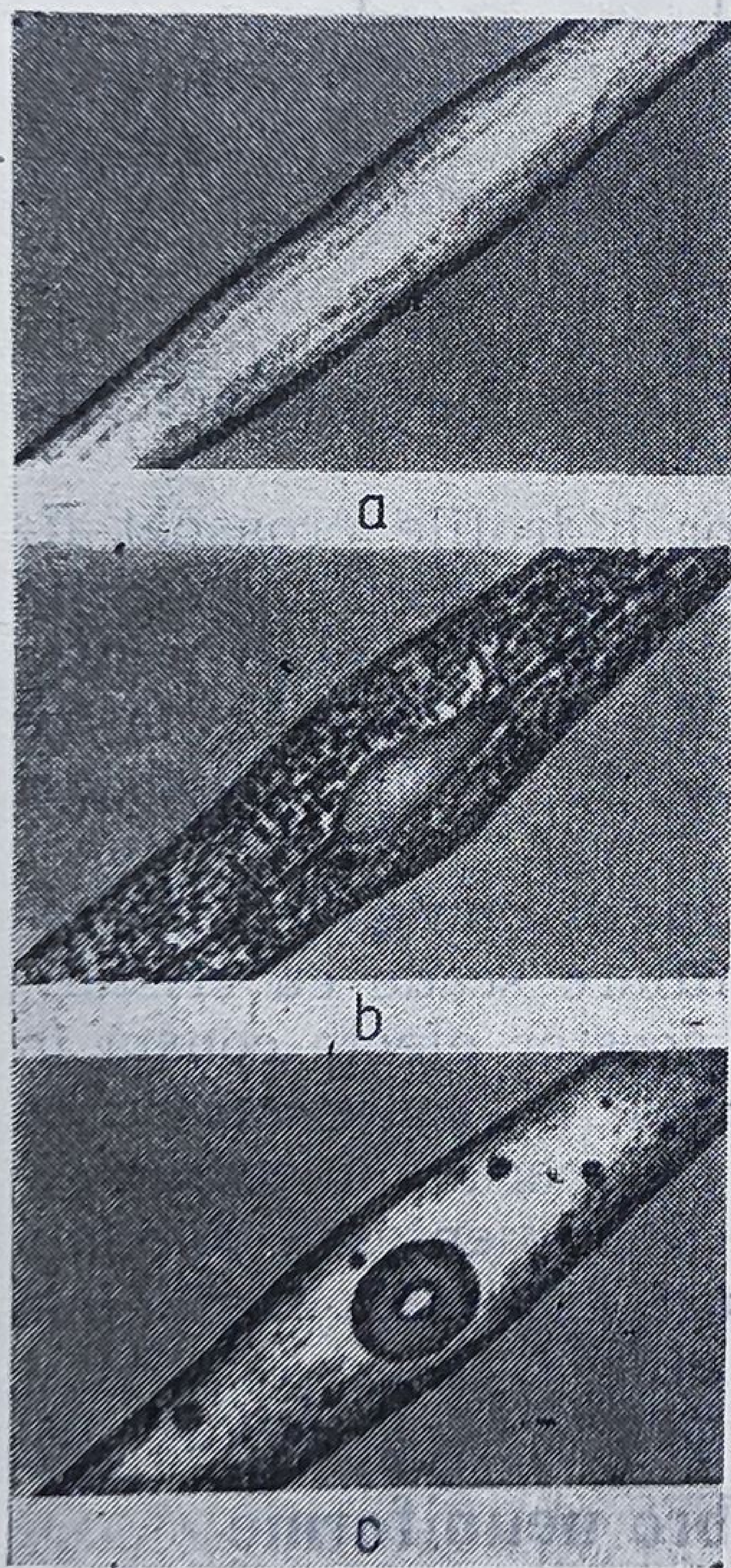


Fig. VI.43. Microfotografii ale filamentelor neregulate de naylon ;
a — nod fără incluziuni; *b* — nod cu pigment aglomerat (TiO_2); *c* — nod cu bule de aer.

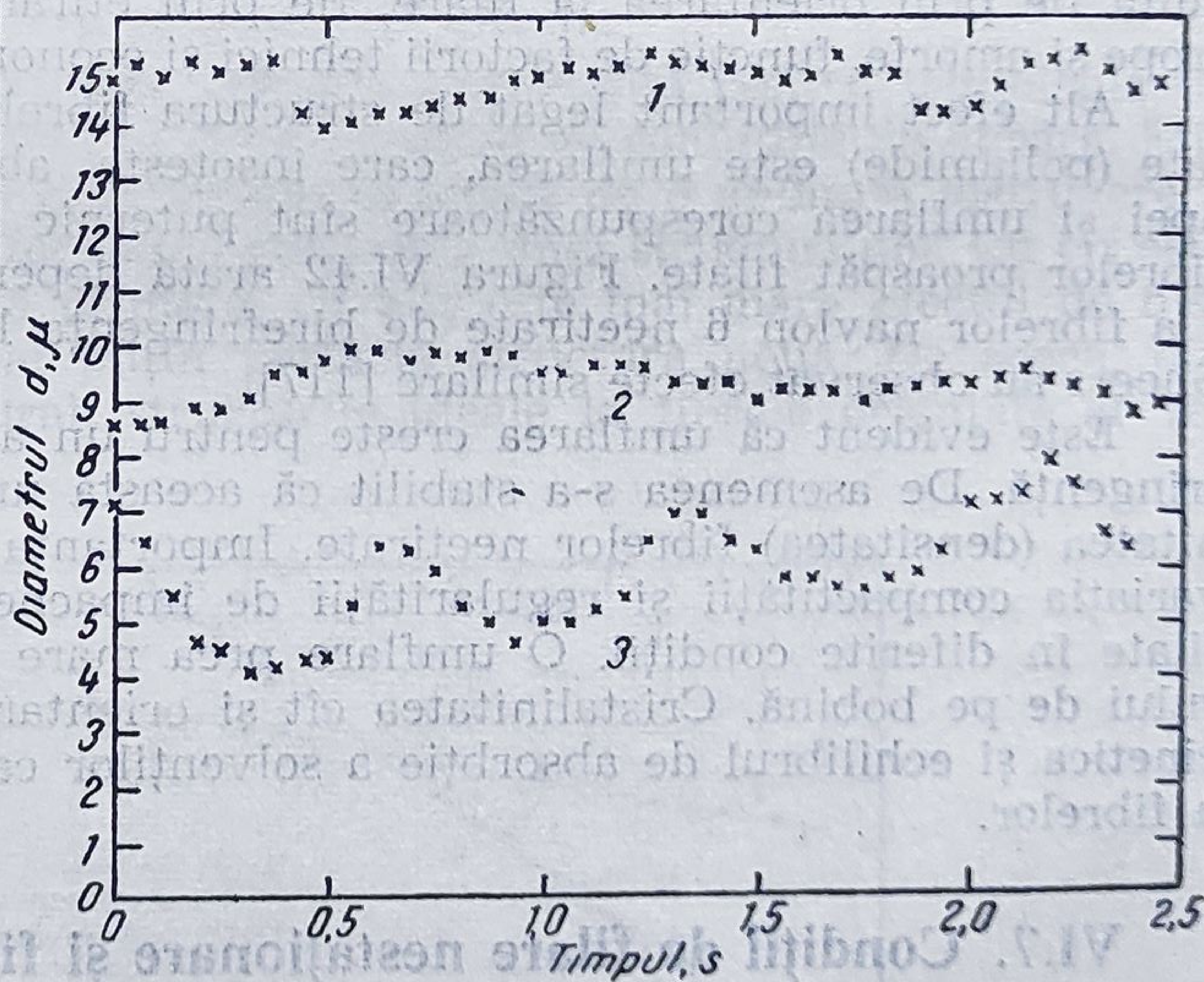


Fig. VI.44. Variaţia în timp a diametrului jeturilor fluide de polipropilenă sub filieră, [77].

— cauze legate de dimensiunile neuniforme ale orificiilor filierelor pentru fire polifilamentare și fibre scurte ;

— cauze datorită variației vitezei de depunere V_L ;

— cauze legate de condițiile de răcire și umezire.

Factorii de mai sus pot conduce fie la neregularitatea sau neuniformitatea grosimii fibrelor neetirate, fie la neuniformitate de structură care provoacă variația grosimii de abia în stare etirată. O grupă de factori complet diferită care provoacă neuniformitatea fibrelor etirate este legată de însăși procesul de etirare, în cazul cînd se folosește un material inițial perfect uniform ca dimensiuni și structură.

Este evident că orice incluziuni în topitura de filare (particule solide, bule gazoase etc.) provoacă porțiuni scurte neregulate — noduri. Neregularitatea se mai poate datora și variației locale a masei moleculare a polimerului, unor porțiuni mici de material oxidat sau reticulat, cît și variațiilor locale de temperatură, toate conducînd la o viscozitate neomogenă a materialului extrudat. Figura VI.43 prezintă microfotografii ale „nodurilor“ în monofilamente de naylon 6.

Freeman și Coplan [77] au studiat experimental variația diametrului jeturilor de polipropilenă topită la filarea din topitură (fig. VI.44). Variația diametrului jetului în timp, crește cu viteza liniară în interiorul capilarei și se modifică odată cu creșterea vitezei de lucru (curba 1) sau cu scăderea diametrului orificiilor filierei d_0 (curba 3) (fig. VI.44).

Valorile variabilelor relative de filare sînt :

Variabilele	Set 1	Set 2	Set 3
d_0	1	1	0,707
V_0	2	1	1
V_L	2	1	1
S	1	1	1/2
T_d	1	1	1

Amplitudinea variațiilor de diametru atinge în cazuri extreme pînă la $\pm 15\%$ față de valoarea medie. Autorii consideră oscilațiile elastice determinate de efectul de umflare la filieră, ca unul din mecanismele posibile constînd din variația viscozității fluidului extrudat. Manabe a cercetat o problemă similară, luînd în considerare un model simplu de deformare a unui jet de fluid viscos. Rezultatele sale pot fi însumate în următoarea formulă pentru diametrul d al nodurilor determinat pe baza viscozității neomogene a fluidului de filare :

$$(d^*/d_L)^2 = \lambda + S(1-\lambda) \tag{VI.37}$$

în care d^* și d_L sînt diametrele nodului și filamentului regulat, respectiv ; $\lambda = (\eta/\eta')$ este raportul între viscozitatea în neomogenitățile locale, admițînd că raportul λ este constant în tot timpul solidificării ; $S = V_L/V_0$ este raportul de deformare. Trebuie de menționat că raportul neregularității $[d^*/d_L]$ crește în urma etirării [130].

Neregularităţi ale curgerii topiturii şi deci ale filamentelor filate din topitură pot să apară şi în condiţii exterioare aparent constante, dacă se depăşeşte un anumit domeniu de temperaturi de extrudere. Peste o anumită limită superioară a temperaturii, ruperea capilară a polimerului fluid provoacă desfacerea jetului de polimer în picături individuale. Sub limita inferioară, curgerea de forfecare în canalul filierei provoacă „ruperea topiturii“ şi extrudate de tip „piele de rechin“ sau cu noduri.

Variaţia vitezei de lucru conduce la modificări corespunzătoare ale grosimii neetirate. Kase şi Matsuo [81] au calculat efectul modificării instantanee a vitezei de lucru W asupra forţei de depunere F_{ext} şi asupra secţiunii transversale a filamentului A_L. Rezultatele pentru o modificare a lui W cu 1%, calculate pentru un monofilament polipropilenic de 122 den sînt prezentate în fig. VI.45. Este evident că o singură modificare a lui W conduce la unele oscilaţii ale funcţiilor $A_L\ (t)$ şi $F_{ext}\ (t)$ înainte de a se stabili noi valori de echilibru. Se poate presupune că un efect similar s-ar datora unei schimbări bruşte a vitezei de depunere V_L. Variaţia periodică a vitezei de lucru datorită unor defecte ale pompei de dozare, ar provoca variaţia periodică a titrului fibrei neetirate, acest efect ar putea fi utilizat eventual pentru fabricarea firelor de efect.

Altă sursă de neuniformitate este variaţia dimensiunilor canalelor individuale ale filierei. Nu dimensiunile absolute (diametrul d_0 şi lungimea l_0), influenţează uniformitatea firului sau fibrei, ci variaţia relativă a lui d_0 şi l_0. Pentru a avea o imagine completă, a acestui efect, vom considera modelul care urmează. Într-o filieră cu n orificii, cu dimensiunile nominale ale canalului d_0 şi l_0, m canale şi-au schimbat dimensiunile, diferenţele re-

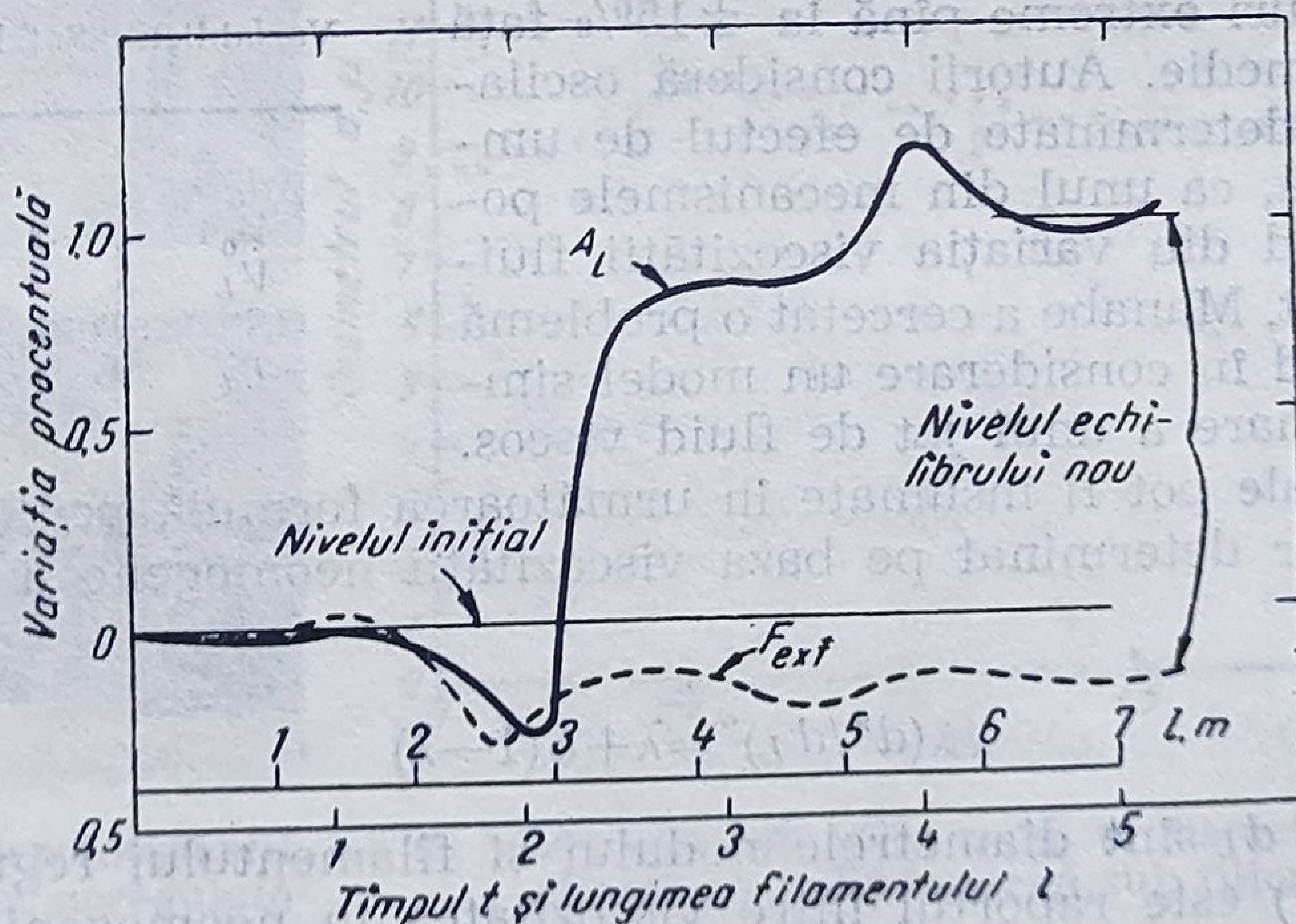


Fig. VI.45. Efectul calculat al unei modificări bruşte a vitezei de lucru W asupra variaţiei în timp a suprafeţei secţiunii transversale A_L şi forţei de depunere F_{ext}.

lative fiind, respectiv $[\Delta d_0/d_0]$ și $[\Delta l_0/l_0]$. Admițînd o curgere Poiseuille într-o capilară, se poate arăta că titlul oricăruia din filamentele m care ies din canalele cu dimensiuni modificate este :

$$Td_m = Td_{nom} \frac{n\psi}{n-m(1-\psi)}, \qquad \text{(VI.38)}$$

iar titlul oricăruia din celelalte filamente $(n-m)$ din canalele normale este :

$$Td_{(n-m)} = Td_{nom} \frac{n}{n-m(1-\psi)} \qquad \text{(VI.39)}$$

Raportul între titlurile celor două grupe de filamente este :

$$Td_m/Td_{(n-m)} = \psi \qquad \text{(VI.40)}$$

în care :

$$\psi = \frac{[1+\Delta d_0/d_0]^4}{[1+\Delta l_0/l_0]} = 1+4(\Delta d_0/d_0)-(\Delta l_0/l_0)+\cdots \qquad \text{(VI.41)}$$

Td_{nom} este titlul nominal [de asemeni o valoare medie].

Pentru a caracteriza neuniformitatea grosimii fibrei rezultate coeficientul de variabilitate va fi :

$$\delta = \left[\frac{\sum (Td_i - Td_{nom})^2}{(n-1)\, Td_{nom}}\right]^{1/2} = \frac{(n-m)(1-\psi)}{(n-m)(1-\psi)} = (n/(n-1))^{1/2} \qquad \text{(VI.42)}$$

Coeficientul de variabilitate δ depinde de gradul de deviere al dimensiunilor canalului față de cele standard $[\psi]$ și de numărul relativ de orificii modificate (m/n). Se poate arăta că cu cît δ este mai mare, cu atît crește deviația lui ψ față de unitate, atingînd valorile limită.

$$\delta = [n/(n-1)]^{1/2}$$

pentru $\psi = 0$, și

$$\delta = \frac{n-m}{m}[n/(n-1)]^{1/2} \qquad \text{(VI.43)}$$

pentru $\psi \to \infty$

La ψ constant, variabilitatea δ crește la început cu raportul m/n, trece printr-un maxim la $[m/n] = 1/[1+\psi]$ și apoi scade atingînd valoarea zero la $m/n = 1$. După cum rezultă din ecuația (VI.41), variația titlului fibrei este sensibilă în special la dimensiunile diametrului orificiilor și o modificare cu 1% a lui d_0 conduce la o modificare cu circa 4% a lui Td, în timp ce o modificare cu 1% a lui l_0 este legată numai de o schimbare cu 1% a lui Td. De aceasta trebuie să se țină seama atît la construcția filierelor, cît și la folosirea lor.

lative fiind, respectiv $[\Delta d_0/d_0]$ și $[\Delta l_0/l_0]$. Admițînd o curgere Poiseuille într-o capilară, se poate arăta că titlul oricăruia din filamentele m care ies din canalele cu dimensiuni modificate este :

$$Td_m = Td_{nom} \frac{n\psi}{n-m(1-\psi)}, \qquad (VI.38)$$

iar titlul oricăruia din celelalte filamente $(n-m)$ din canalele normale este :

$$Td_{(n-m)} = Td_{nom} \frac{n}{n-m(1-\psi)} \qquad (VI.39)$$

Raportul între titlurile celor două grupe de filamente este :

$$Td_m/Td_{(n-m)} = \psi \qquad (VI.40)$$

în care :

$$\psi = \frac{[1+\Delta d_0/d_0]^4}{[1+\Delta l_0/l_0]} = 1+4(\Delta d_0/d_0)-(\Delta l_0/l_0)+\cdots \qquad (VI.41)$$

Td_{nom} este titlul nominal [de asemeni o valoare medie].

Pentru a caracteriza neuniformitatea grosimii fibrei rezultate coeficientul de variabilitate va fi :

$$\delta = \left[\frac{\sum(Td_i - Td_{nom})^2}{(n-1)\,Td_{nom}}\right]^{1/2} = \frac{(n-m)(1-\psi)}{(n-m)(1-\psi)} = (n/(n-1)^{1/2} \qquad (VI.42)$$

Coeficientul de variabilitate δ depinde de gradul de deviere al dimensiunilor canalului față de cele standard $[\psi]$ și de numărul relativ de orificii modificate (m/n). Se poate arăta că cu cît δ este mai mare, cu atît crește deviația lui ψ față de unitate, atingînd valorile limită.

$$\delta = [n/(n-1)]^{1/2}$$

pentru $\psi=0$, și

$$\delta = \frac{n-m}{m}[n/(n-1)]^{1/2} \qquad (VI.43)$$

pentru $\psi \to \infty$

La ψ constant, variabilitatea δ crește la început cu raportul m/n, trece printr-un maxim la $[m/n]=1/[1+\psi]$ și apoi scade atingînd valoarea zero la $m/n=1$. După cum rezultă din ecuația (VI.41), variația titlului fibrei este sensibilă în special la dimensiunile diametrului orificiilor și o modificare cu 1% a lui d_0 conduce la o modificare cu circa 4% a lui Td, în timp ce o modificare cu 1% a lui l_0 este legată numai de o schimbare cu 1% a lui Td. De aceasta trebuie să se țină seama atît la construcția filierelor, cît și la folosirea lor.

Condiţiile exterioare de răcire care determină cinetica solidificării şi toate fenomenele înrudite influenţează puternic structura fibrei neetirate şi profilul liniei de filare şi ca atare pot să prezinte o sursă serioasă de neuniformitate.

Pentru a explica efectul condiţiilor de răcire asupra variaţiei secţiunilor transversale şi a structurii fibrelor neetirate s-a folosit metoda suflării periodice cu aer [131]. S-a stabilit că periodicitatea grosimii monofilamentelor de naylon 6 neetirate corespunde bine cu cea a curentului de aer. Acest fapt este demonstrat în fig. VI.45 în care sînt prezentate trei tricoturi din monofilamente de naylon 6, supuse la un curent de aer periodic. Dungile albe şi negre din figură indică, respectiv, durata suflării şi a pauzei exprimate pe scala dimensiunilor materialului tricotat. Este clar că frecvenţa suflării şi raportul suflării/pauză sînt reproduse cu dungi deschise şi închise pe materialul tricotat (fig. VI.46). S-a arătat de asemeni la fibrele de naylon 6 că suflarea periodică a aerului provoacă o variaţie periodică a birefringenţei fibrei neetirate [132]. Suflarea periodică poate fi aplicată eventual la fabricarea unor fibre de efect [133].

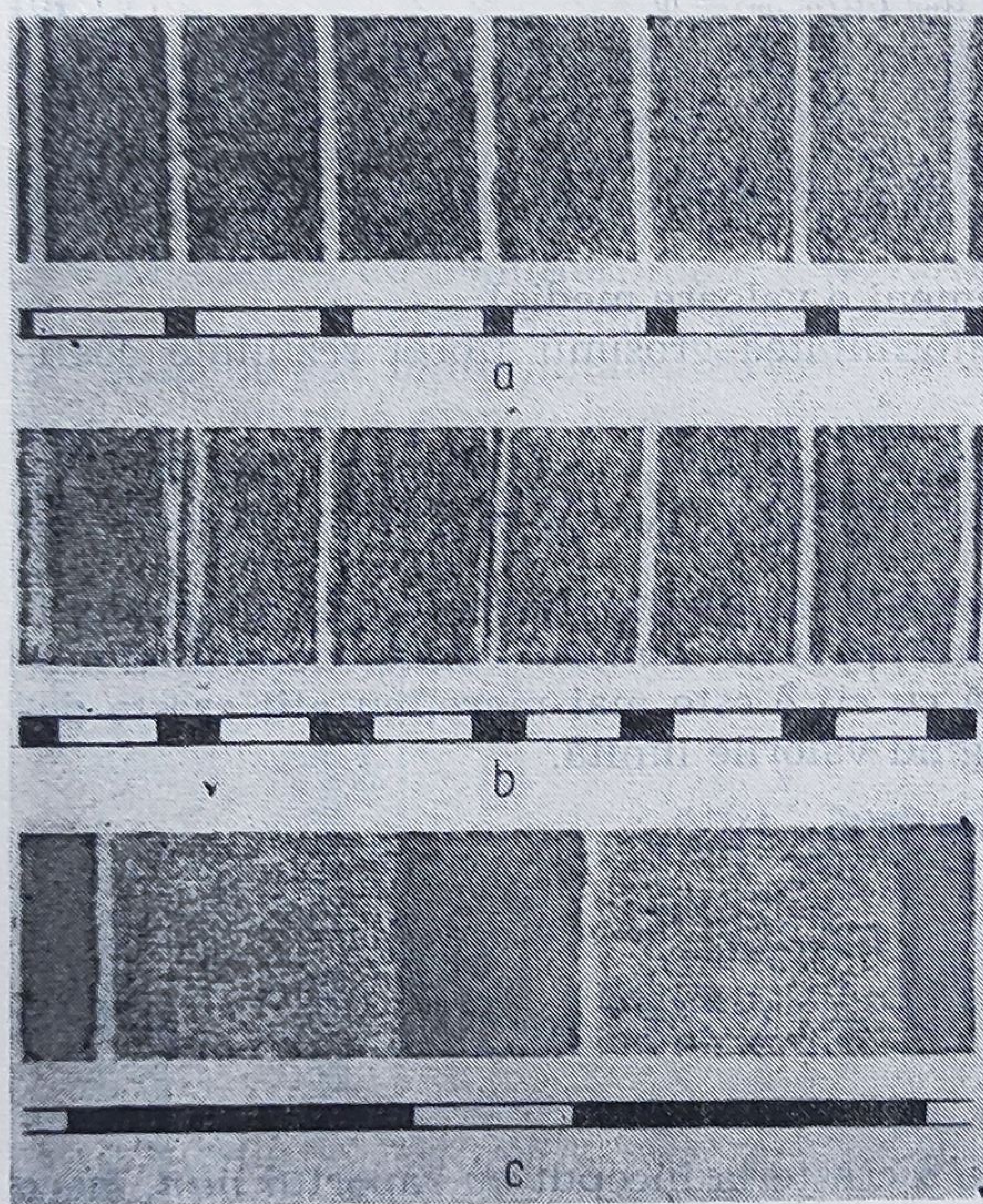


Fig. VI. 46. Materiale tricotate din monofilamente din naylon neeţirate, filate cu suflare periodică de aer :

secunde	a	b	c
durata suflării	0,6	1,0	6,5
pauză	2,4	2,0	3,0

Kase şi Matsuo [81] au studiat efectul suflării periodice a aerului asupra grosimii fibrelor polipropilenice. Variaţia de titlu găsită teoretic a prezentat o concordanţă foarte bună cu datele experimentale, acestea din urmă fiind echivalente cu cele obţinute de Kluk pe naylon 6 [132]. Rezultatele lui Kase şi Matsuo sînt prezentate în fig. VI.47.

Există diferite metode de măsurare care fac posibilă aprecierea continuă a uniformităţii condiţiilor de filare şi care pot fi folosite eventual pentru controlul automat. Pe o asemenea tehnică se bazează măsurarea birefrin-

genței filamentelor în mers, folosind un aparat fotoelectric [134]. Alta constă în măsurarea continuă a tensiunii firului în mers adică folosind un tensiometru capacitiv [135]. Atît birefringența cît și tensiunea sînt foarte sensibile la orice variație a condițiilor de filare, deoarece sînt înregistrate continuu, pot fi folosite pentru caracterizarea stabilității procesului de filare.

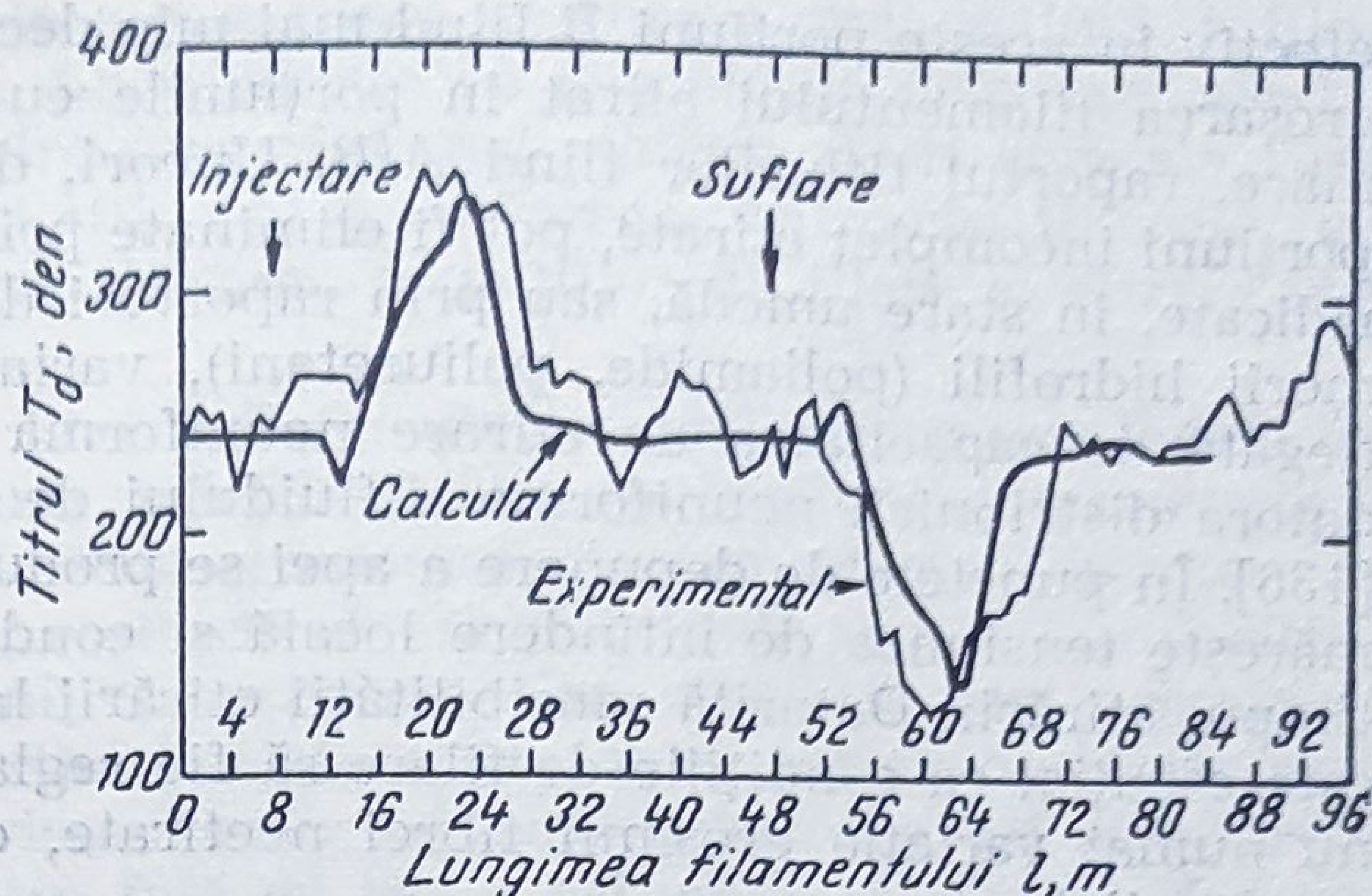


Fig. VI.47. Variația de grosime a liniei de filare polipropilenice filată cu suflare periodică de aer. Condiții de filare : Td (total) = 240 den; $n=30$, $V_L=500$ m/min; $T_0=275$ °C; $V_y=40$ cm/sec (suflare) cm/sec (pauză).

Toți factorii discutați mai sus conduc la neuniformitatea grosimii fibrei neetirate. Totuși, pentru ca să apară o neuniformitate a grosimii la fibre etirate, este suficient să se etireze o fibră neetirată, avînd grosimea uniformă dar structura neuniformă (orientare, cristalizare). În procesul de etirare, secțiunile fibrelor cu orientare sau cristalinitate mai pronunțată prezintă deformări mai mici decît celelalte părți ale filamentului, conducînd la noduri sau „gîtuiri" neetirate. Mecanismul acestui efect este evident din fig. VI.48.

Cele două curbe de tensiune-deformare, prezentate schematic în figura VI.48 corespund părții regulate a filamentului (curba a, tensiune de întindere σ^* mică) și porțiunilor de orientare și cristalinitate mărită, conducînd la tensiuni de întindere δ^* mai mari (curba b). Raportul de etirare A presupus impune o anumită tensiune σ_d, pentru ca să apară în partea regulată a filamentului. Această tensiune provoacă însă o deformare diferită în porțiunile cu σ^* crescînd (curba b) raportul de etirare

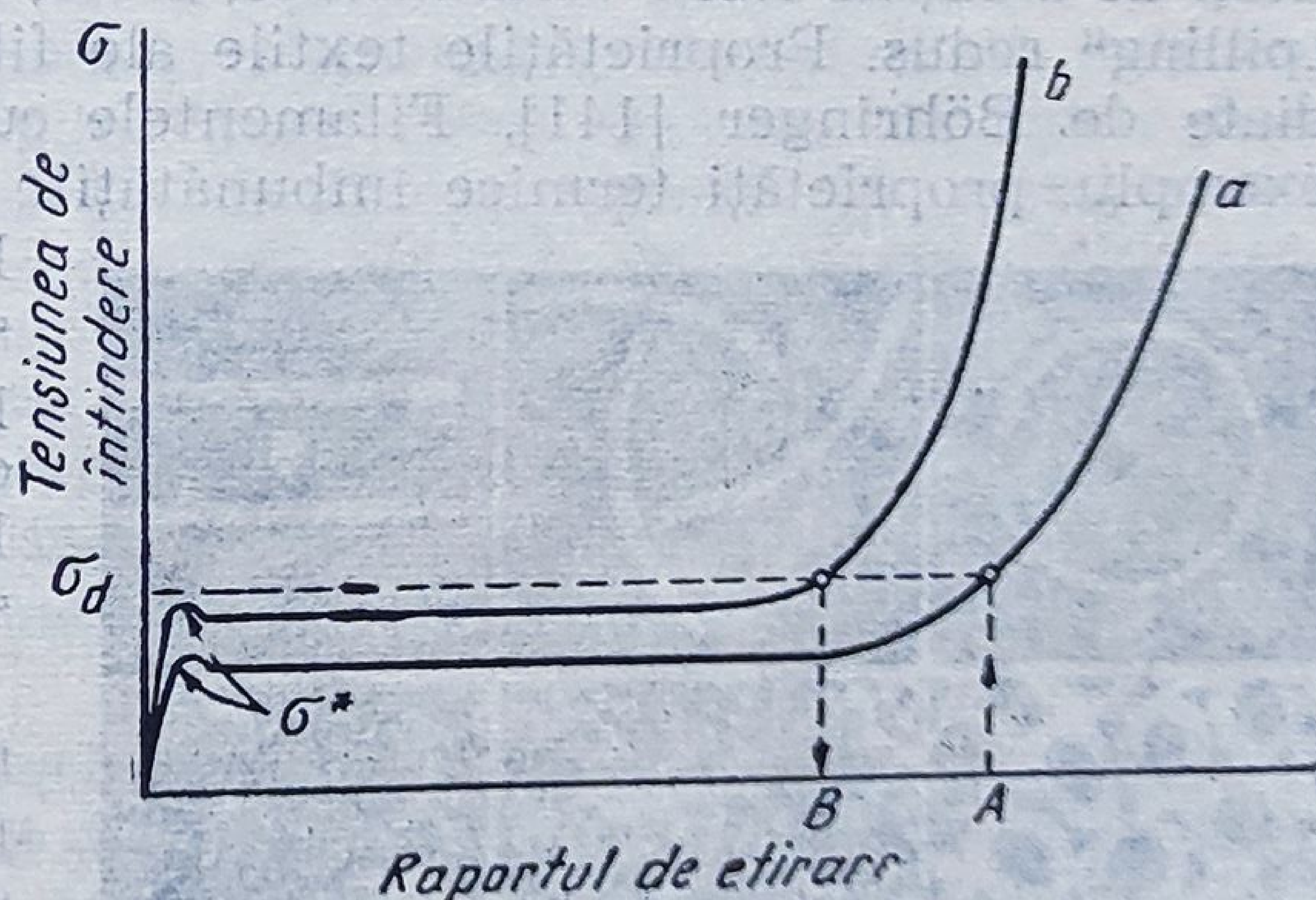


Fig. VI.48. Procesul de etirare a unui filament cu tensiune de întindere neuniformă :
a — curba tensiunii-deformare pentru secțiuni regulate; b — aceeași curbă pentru secțiuni cu tensiunea de întindere mărită. A — raportul de etirare presupus egal cu raportul de etirare real în secțiuni regulate; B — raportul de etirare real în secțiuni cu tensiunea de întindere crescută.

efectiv în aceste porțiuni B fiind mai mic decît A. Aceasta conduce la îngroșarea filamentului etirat în porțiunile cu tensiune de întindere mai mare, raportul titlurilor fiind A/B. Uneori, dar nu în general, asemenea porțiuni incomplet etirate, pot fi eliminate prin etirare la temperaturi mai ridicate, în stare umedă, sau prin rapoarturi de etirare mai mari. La polimerii hidrofili (poliamide, poliuretani), variația locală a cristalinității (legată de capacitatea de etirare neuniformă corespunzătoare) se poate datora distribuirii neuniforme a fluidului de umezire de-a lungul firului [136]. În punctele de depunere a apei se produce o cristalizare rapidă care mărește tensiunea de întindere locală și conduce la noduri sau gîtuiri în timpul etirării. Datorită sensibilității etirării la orice variație de structură, este esențial ca condițiile de filare să fie reglate astfel încît să se elimine nu numai variația grosimii fibrei neetirate, ci și orice neuniformitate a structurii lor.

VI.8. Filarea fibrelor profilate și bicomponente

Vom prezenta pe scurt două metode de filare din topitură folosite pentru fabricarea unor fibre speciale : fibre cu secțiuni transversale necirculare și filamente bicomponente.

Secțiunile transversale ale fibrelor normale, filate din topitură sînt circulare ; aceasta afectează într-un mod definit caracteristicile lor. Pentru a îmbunătăți tușeul, luciul, afinitatea tinctorială și alte proprietăți ale fibrelor filate din topitură, au fost elaborate filiere cu orificii necirculare [137—140] anume profilate. Aplicarea acestor filiere deschide noi posibilități de a obține fibre voluminoase, mate, care se vopsesc ușor și prezintă „pilling" redus. Proprietățile textile ale fibrelor de acest fel au fost studiate de Böhringer [141]. Filamentele cu lumen [tubulare] prezintă de exemplu, proprietăți termice îmbunătățite și prin combinarea fibrelor cu lumen și cu profil în formă de stea, rezultă caracteristici complet noi. Figura VI.49 prezintă cîteva forme de orificii ale filierelor și secțiunilor transversale corespunzătoare [142].

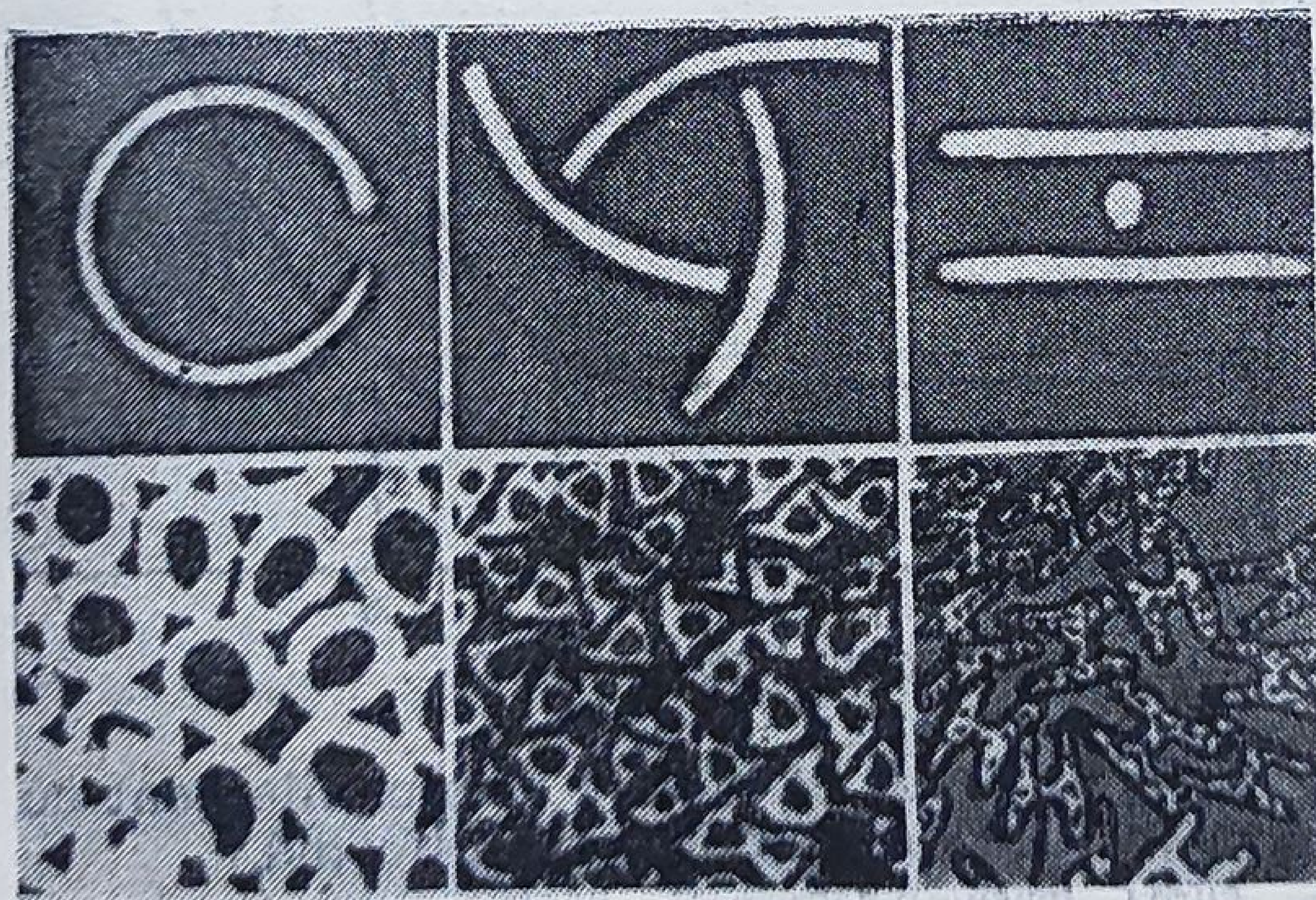


Fig. VI. 49. Orificiile filierelor necirculare și secțiunile transversale a fibrelor obținute [140, 142, 143, 144].

Filarea din topitură a filamentelor necilindrice impune nu numai prezența unor filiere speciale, ci și alegerea corespunzătoare a condițiilor de filare. Mărimea suprafeței specifice a filamentelor, legată de o răcire mai rapidă, conduce la scurtarea zonei de deformare,

creşterea orientării şi deci la o capacitate de etirare mai redusă a filamentelor filate. În realitate, s-a constatat că gradele de orientare ale filamentelor de naylon 6 necirculare sînt mai ridicate decît cele ale filamentelor circulare cu acelaşi titlu [143]. De aceea, utilizarea filierelor cu orificii necirculare impune modificarea condiţiilor de filare şi etirare optime pentru fibrele cilindrice.

O problemă esenţială la filarea filamentelor necilindrice este legată de reglarea parametrilor de filare, astfel încît formele secţiunilor transversale ale filamentelor rezultate să fie cele adoptate la construcţia filierelor. În mod normal, jetul de polimer care iese din orificii tinde să ia o formă cilindrică, ca rezultat al tensiunii superficiale, dar viteza acestei schimbări este micşorată din cauza fricţiunilor vîscoase. Cu cît viteza de răcire este mai mare şi cu cît creşte viscozitatea topiturii extrudate, cu atît forma filamentelor variază mai puţin faţă de cea a orificiilor. Gröbe şi Versaumer [144] au studiat formarea secţiunilor transversale ale monofilamentelor de naylon 6 filate prin orificii în formă de stea. Întreaga traiectorie de filare a fost împărţită în două zone : traiectoria în aer, aproape de filieră şi traiectoria de dedesubt lichidă, care acţionează rapid.

Variind lungimea traiectoriei în aer, a fost posibil să se deplaseze punctul de solidificare şi să se modifice forma secţiunilor transversale. Figura VI.50 prezintă fotografiile secţiunilor transversale obţinute la diferite lungimi ale traiectoriei în aer, iar figura VI.51 arată dependenţa „adîncimii profilului" de această caracteristică. Se poate vedea că pentru traiectoria în aer suficient de lungă, cel puţin 60—80 cm, secţiunile transversale rareori deviază de la forma circulară şi în cazul traiectoriilor de răcire mai scurte, forma depinde şi de grosimea filamentelor filate (curbele 1 şi 2, fig. VI.51).

Cînd răcirea este prea rapidă şi viscozitatea materialului extrudat este prea mare, în locul secţiunilor transversale închise, vor apare filamente cu secţiuni cu lumen sau cu secţiuni complexe. De aceea, există numai un domeniu îngust de condiţii de filare în care se pot obţine secţiunile transversale dorite, una din limitări fiind trecerea dintr-o secţiune transversală circulară, iar cealaltă fiind topirea împreună a jeturilor individuale. Pentru a uşura formarea filamentelor cu lumen se mai folosesc gaze inerte sau lichide volatile dizolvate în topitura de polimer [145]. Domeniul condiţiilor de filare în cazul orificiilor cu o singură secţiune este mai larg.

O nouă metodă pentru obţinerea fibrelor filate din topitură, încreţite, constă în filarea a două materiale diferite într-un filament individual, compus [146—148]. Această metodă este folosită şi la filarea din soluţie [149, 151]. Cei doi polimeri sînt compatibili, dar prezintă contracţie diferită, după un tratament termic potrivit, ceea ce conduce la încreţirea elicoidală şi la voluminozitatea fibrelor rezultate.

Metoda de filare constă din introducerea în canalele filierelor a doi polimeri diferiţi, topiţi, care vin în contact şi se topesc împreună de-a lun-

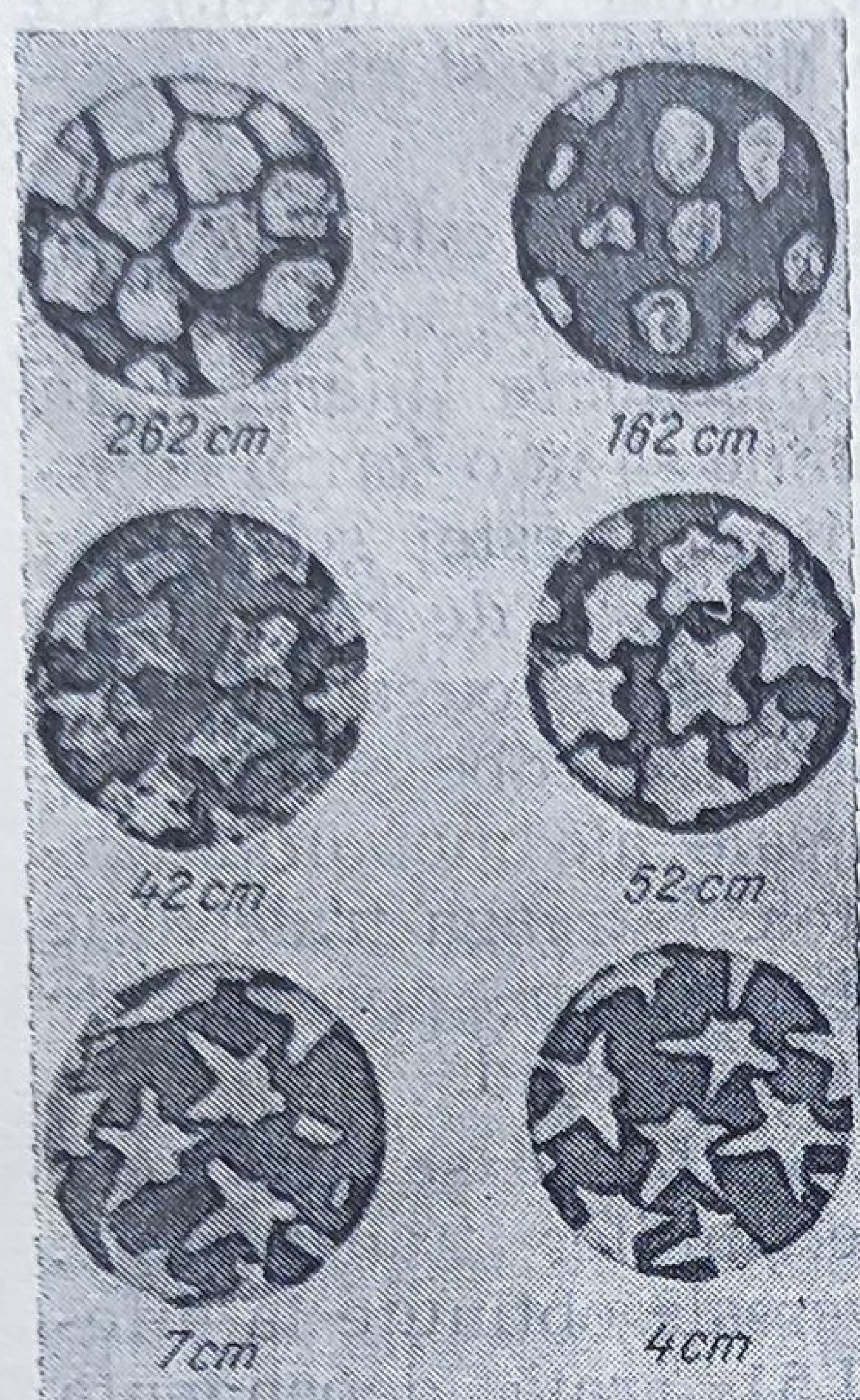


Fig. VI.50. Secţiuni transversale în monofilamente de naylon 6 filate prin orificii în formă de stea [144]. Se indică lungimile traiectoriei lor de răcire în aer.

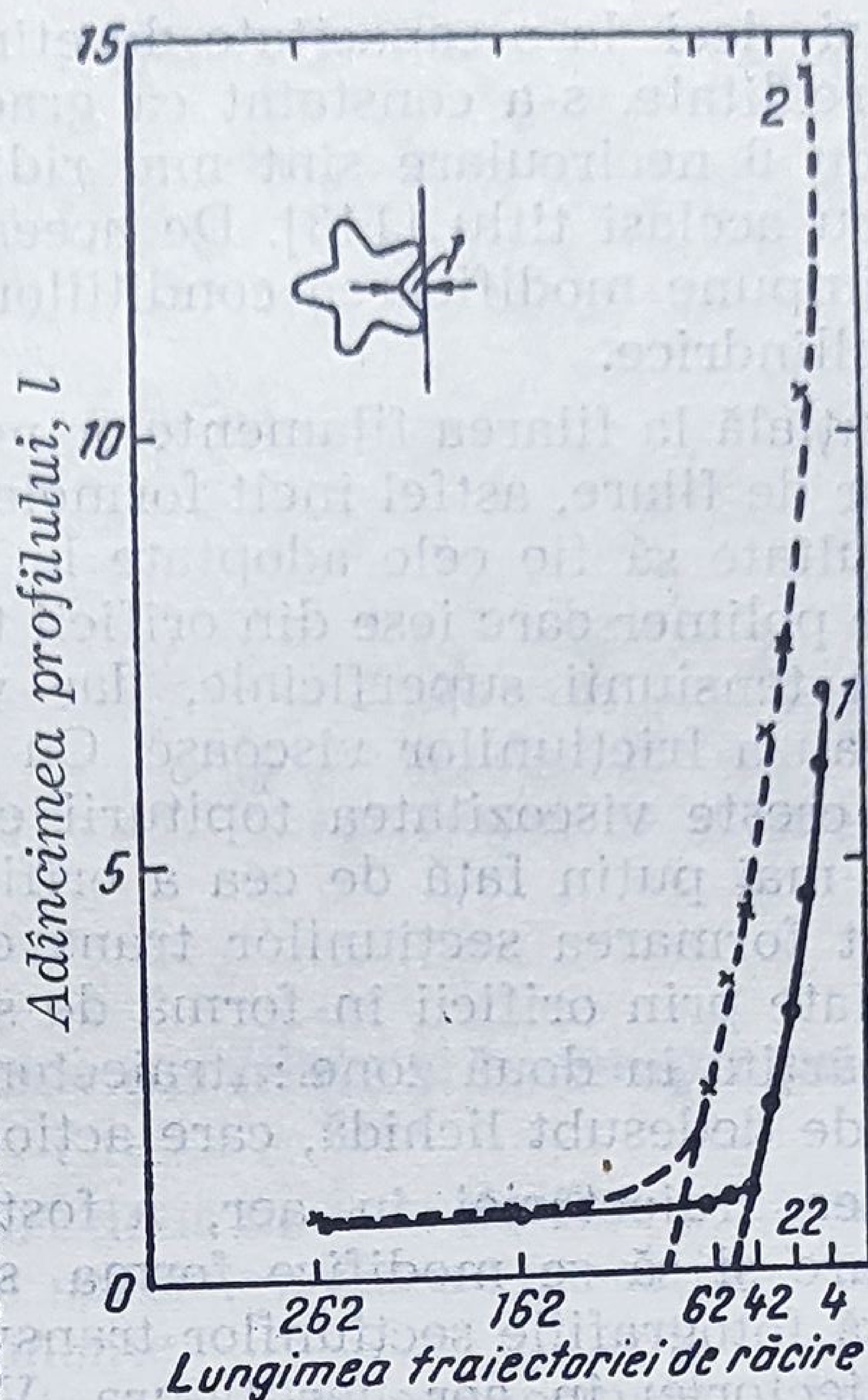


Fig. VI.51. Adîncimea profilului la monofilamente de naylon din topitură prin orificii în formă de stea, raportată la lungimea traiectoriei de răcire în aer [131]: *1* – W=2,5 g/m, V_L=550 m/min; *2* – W= 5,0 g/m, V_L=550 m/min.

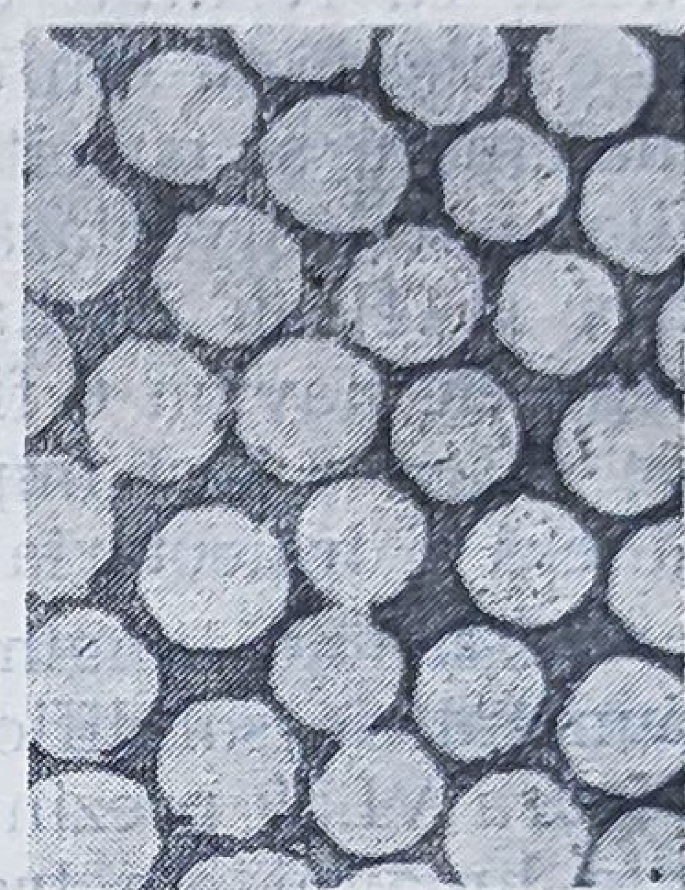


Fig. VI.52. Secţiunile transversale ale stratului dublu, poliamide în manta şi polietilenă în miez [153].

gul liniei de contact, dar nu formează un amestec sau o topitură omogenă. Se aplică două posibilităţi pentru construirea acestor fibre bicomponente. De obicei, cele două componente sînt unite una lîngă alta, formînd fibre asimetrice cu încreţire elicoilală [152], în celălalt caz, cele două componente formează straturi concentrice, conducînd astfel la fibre simetrice, cu două straturi, cu structuri miez-înveliş [153]. Secţiunile transversale ale acestor fibre sînt prezentate în fig. VI.52. Se pot folosi două topituri de polimeri cu aceeaşi constituţie, dar cu viscozităţi diferite sau perechi de polimeri compatibili, cu constituţii diferite (poliamide, poliolefine, poliesteri şi polimeri vinilici) în această metodă de filare.

Diferenţa de contracţie necesară pentru încreţirea în spirală se datoreşte nu numai proprietăţilor polimerilor componenţi, ci probabil şi orientării diferite la filare, produsă în cele două părţi ale filamentului compus.

Bibliografie

1. Calistru, E. *Curs de tehnologia fibrelor artificiale*, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1961, p. 6.
2. Rogovin, Z. A. *Himia i tehnologhia iscustvenîh volocon. Sbornic.* Moscova, Izdatelîstvo inostranoi literaturî, 1955, p. 186.
3. Ionescu Muscel, I. ş.a. *Fibrele policlorvinilice în fabricaţia produselor textile.* Vol. I. Bucureşti M.I.U., Centrul de documentare şi publicaţii tehnice, 1971, p. 15.
4. Paleori-Henssler, M. *Textiles Chimique*, **10**, oct. 1971, p. 1.
5. Champetier, G. Les fibres textiles, Paris, Collection Armand Colin, 1959, p. 12.
6. Koslowski, H. I. Chemiefasern, **21**, nr. 5, 1971, p. 348.
7. * * * Prospectul : Viscoză „super-super cord", al Soc. SPA Italia, 1971, p. 13.
8. * * * Chemical age, **102**, febr. 1971, p. 6.
9. * * * Plastiques Modernes et Elastomeres, **23**, nr. 4, 1971, p. 10.
10. * * * Hydrocarbon Processing, iulie 1971, p. 75.
11. Thimm, J. Chemiefasern, **9**, 1971, p. 765.
12. Mark, H. ş.a. Encyclopedie of Polymer Science and Tehnology, vol. VI, New York, Interscience Publishers, 1967, p. 505.
13. Smith, H. D. Am. Soc. Testing Mater, Proc., **44**, New York, 1944, p. 542.
14. ASTM Standards on Textile Materials, sept. 1963, p. 353.
15. Dorest, B. The Textile Manufacturer, apr. 1970, p. 1293.
16. * * * Pe teme actuale „Unele aspecte privind încărcarea electrostatică a produselor textile, 1971, Bucureşti, 1971, M.I.U. Centrul de documentare şi publicaţii tehnice, 1971.
17. Warin, R. Modern Textiles, **2**, 1971, p. 28.
18. Wegnner, W. ş.a. Textiles Chemiques, 3, 1971, p. 34.
19. Grafton, P. M. Spinner, Weber, Textilveredlung, **3**, 1971, p. 180.
20. Gherfter, P. L. ş.a. Textilnaia Promîşlennosti, **2**, 1971, p. 68.
21. Rogovin, Z. A. Osnovîi himii i tehnologhii proizvodstvo himiceskih volocon, **vol. I.** Proizvodstvo iscusstvennîh volocon, Moscova, Isdatilîstvo „Himia" 1964, p. 65.
22. Funck, W. Chemiefasern, **22**, nr. 6, 1972, p. 518.
23. Ohlberg, G. N. ş.a. J. Appl. Polymer Sci. **1**, 1959, p. 114.
24. Beck, M. N. ş.a. J. Appl. Polymer Sci, **9**, 1965, p. 2131.
25. Geil, P. H. Polymer Single Crystal, New York, 1963, p. 288.
26. Geil, P. H. Chem. Eng. News, **43**, 1965, p. 72.
27. Richardson, M. J. ş.a. J. Polymer Sci, **4**, 1963, p. 221.
28. Statton, O., ş.a. J. Appl. Polymer Sci, **3**, 1960, p. 357.
29. Fischer, E. W. Faserforsch. Textiltech. **15**, 1964, p. 545.
30. Flory, P. J. ş.a. J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 3548.
31. Mandelkern, L. ş.a. J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 3386.
32. Fatou, I. G. ş.a. J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 417.
33. Flory, P. J. J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 223.
34. Fischer, E. W. ş.a. Angew. Chem., **74**, 1962, p. 551.
35. Hirai, N. ş.a. Rep. Fac. Sci., Okayama Univ., **2**, 1961, p. 1.
36. Weeks, J. J. J. Res. N. Bur. Std., A. **67**, 1963, p. 441.
37. Peterlin, A. J. Polymer. Sci., **1**, 1963, p. 279.
38. Asmussen, F. ş.a. Makromol. Chem., **93**, 1967, p. 175.
39. Peterlin, A. ş.a. J. Chem. Phys., **37**, 1962, p. 1403.

40. Hoffman, J. D. ş.a. J. Res. N. Bur. Std., **66**, 1962, p. 13.
41. Slichter, W. P. J. Polymer. Sci., **35**, 1958, p. 77.
42. Corbiere, J. Man-Made Fibers. Science and Tehnology, vol. I, New York, Interscience Publisher 1967, p. 133.
43. Kurashiki Kowai ş.a. Brevet Japonez, 232, 163 (1947).
44. Eichengrün, H. Brevet francez, 669, 309, (1946).
45. * * * Brevet S.U.A., Du Pont de Nemour, 2, 404, 714 (1947).
46. Corbiere, J. Brevet francez, 913, 164 (1940), brevet SUA 2, 481, 294 (1949).
47. Mouchiroud-Trillat Brevet francez, 913, 926 (1948).
48. Stüchlik, A. Brevet francez, 1, 411, 784 (1967).
49. Corbiere, J. Rayonne, Fibranne et Fibres Synth., **7**, 1965, p. 287.
50. Salle-Trillat Brevet francez, **1**, 011, 428 (1957) şi brevet S.U.A., 2, 589, 870 (1952).
51. Glenn, K. ş.a. Chem. Eng. Progress, **45**, 1949, p. 180.
52. Rosset, J. Brevet francez, 1, 027, 006 (Rhodiaceta, 1957).
53. Mosse, P. Brevet francez, **1**, 087, 327 (1958).
54. Süvern, L. S. Künstliche Seide, Ed. 5-a, 1931, p. 82.
55. Moucheroud-Trillat Brevet S.U.A., 2, 472, 842 (1948).
56. * * * Brevet U.S.U., 2, 825, 120 (Eastman Kodak, 1949).
57. Stüchlik, A. Brevet francez, application 37, 664 (1965).
58. Niogret B. Brevet S.U.A. 1, 921, 426 (1946).
59. Corbiere, J. Teintex, nr. **12**, 1961, p. 379.
60. Brown, K. Textile Res. J., **25**, 1955, p. 891.
61. Weissemberg, F., Brevet francez, 822, 284 (1946).
62. * * * Brevet francez, 837, 555 (I. G. Farben, 1947).
63. * * * Brevet S.U.A., 2, 386, 173 (American Viscose, 1947).
64. Stüchlik, A. Brevet francez, 1, 411, 784 (Rhodiaceta 1967).
65. Ziabicki, A. Man Made Fibers, Science and Tehnology, vol. I, New York, Interscience Publis., 1967, p. 169.
66. Williams, M. L. ş.a. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 3701.
67. Thompson, A. B. în Fibre Structure de Hearle, Manchester, Eds. Butterworth and the Textile Inst. 1962, p. 28.
68. Ziabicki, A. ş.a. Kolloid-Z., **171**, 1960, p. 111.
69. Mihailov, N. V. Himiceskie volokna, **1**, 1959, p. 33.
70. Tordella, J. P. J. Appl. Phys., **27**, 1956, p. 454.
71. Sauer, H. Faserforsch. Textiltech., **7**, 1956, p. 561.
72. Griehl, W. ş.a. Faserforsch. Textiltech., **9**, 1958, p. 226.
73. Kudryavtsev, G. I. ş.a. Textilnaia Promîşlenosti, **18**, 1958, p. 15.
74. Ziabicki, A. ş.a. J. Appl. Polymer Sci., **2**, 1959, p. 14.
75. Ziabicki, A. ş.a. J. Appl. Polymer Sci., **6**, 1962, p. 111.
76. Cappuccio, V. ş.a. Chim. Ind. Milano, **44**, 1962, p. 463.
77. Freeman, H. ş.a. J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1964, p. 2389.
78. Ziabicki, A. Chem. Stosowana, **3**, 1960, p. 151.
79. Andrews, E. H. Brit. J. Appl. Phys., **10**, 1959, p. 39.
80. Kase, E. şi Matsuo, T. Sen-i-kikai Gakkaishi, **18**, 1965, p. 188.
81. Kase, E. ş.a. J. Polymer Sci., 1965, p. 2541.
82. Ziabicki, A. Faserforsch. Textiltech., **8**, 1957, p. 467.
83. Pechoc, V. Faserforsch. Textiltech., **10**, 1959, p. 62.
84. Mikheev, M. A. Osnovî Teploperedaci, Moscova, Gosenergoizdat, 1956, p. 19.
85. Mueller, A. C. Trans. Am. Inst. Chem. Engr., **38**, 1942, p. 613.
86. Roberts, J. K. Heat and Thermodinamics, Londra, Blackie and Son, 1940, p. 58.
87. Wilhelm, G. Kolloid-Z., **208**, 1966, p. 97.
88. Barnett, T. R. Symposium on Fiber Spinning and Drawing, New York, sept. 1966, p. 88.
89. Sano, Y. ş.a. Kogaku Kogaku, **30**, 1966, p. 135.
90. Sano, Y. ş.a. Kogaku Kogaku, **28**, 1964, p. 275.

91. Culpin, M. F. ş.a. J. Sci. Instr., **36**, 1959, p. 28.
92. Nishiumi, S. Sen-i-kikai Gakkaishi, **18**, 1965, p. 174.
93. Ziabicki, A. ş.a. Kolloid-Z., **171**, 1960, p. 51.
94. Klare, H. şi Gröbe, A. Faserforsch. Textiltech., **6**, 1955, p. 97.
95. Hillier, K. W. Comunicare publică 1962, (ICI Ltd. Harrogate).
96. Ziabicki, A. Chem. Stosowana, **4**, 1961, p. 475.
97. Ziabicki, A. Chem. Stosowana, **1**, 1964, p. 57.
98. Ishizuka, O. Sen-i-Gakkaishi, **19**, 1963, p. 488.
99. Ziabicki, A. Symposium on Fiber Spinnung and Drawing, New York, sept. 1966, p. 112.
100. Manabe, T. Sen-i-Gakkaishi, **21**, 1965, p. 107.
101. Higgins, T. D. ş.a. J. Appl. Polymer, Sci., **8**, 1964, p. 2399.
102. Ziabicki, A. J. Polymer Science, **10**, 1966, p. 2079.
103. Diacik, I. ş.a. Faserforsch. Textiltechn., **14**, 1963, p. 413.
104. Inoue, M. J. Polymer Sci., **1**, 1963, p. 2013.
105. Chappel, F. P. ş.a. J. Appl. Chem., **14**, 1964, p. 12.
106. Simmens, S. C. J. Text. Inst., **46**, 1955, p. 715.
107. Sheehan, W. C. J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1964, p. 2359.
108. Ziabicki, A. Kolloid-Z., **167**, 1959, p. 132.
109. Ruscher, Ch. ş.a. Faserforsch. Textiltech., **11**, 1960, p. 165.
110. Tsuruta, M. ş.a. Kobunshi Kogaku, **15**, 1958, p. 243.
111. Ruscher, Ch. ş.a. Faserforsch. Textiltechn., **10**, 1961, p. 245.
112. Ruscher, Ch. ş.a. Faserforsch. Textiltechn., **12**, 1959, p. 214.
113. Ishizuka, O. ş.a. Kogyo Kogaku Zasshi, **65**, 1962, p. 603.
114. Stuart, H. A. Die Physik der Hochpolymeren, vol. II, Berlin, Springer Verlag, 1956.
115. Albrecht, W. ş.a. Poliamidy, WNT, Warsaw, 1964, p. 107.
116. Reichle, A. ş.a. Angew. Chem., **74**, 1962, p. 562.
117. Boasson, E. H. J. Polymer Sci., **17**, 1955, p. 311.
118. Wasiak, A. şi Ziabicki, A. Raport nepublicat, 1965.
119. Takahashi, M. Sen-i-Gakkaishi, **15**, 1959, p. 254, 259.
120. Ziabicki, A. Chem. Stasowana, **1**, 1964, p. 57.
121. * * * Svit narodni podnik, Brevet polonez, 35, **344** (1953).
122. * * * Brevet englez, 712, 950 (1954).
123. Yumoto, H. Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 1958, p. 353.
124. Ishizuka, O. Sen-i-Gakkashi, **19**, 1964, p. 488.
125. Hookway, D. C. J. Textile Inst., **49**, 1958, p. 292.
126. Natus, D. şi Sauer, H. Faserforsch. Textiltech., **7**, 1956, p. 468.
127. Marshall, I. ş.a. Proc. Roy. Soc. (London), **221**, 1954, p. 541.
128. Roth, W. ş.a. Faserforsch. Textiltech., **11**, 1960, p. 312.
129. Kluk, Z. Zaklady Wlokien Sztucznych, Gorzow, Poland — raport nepublicat, 1960.
130. Manabe, T. Text. Res. J., **1**, 1966, p. 80.
131. Fourné, F. Synthetische Fasern, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1964.
132. Kluk, Z. Zaklady Wlokien Sztucznych, Gorzow, Poland, 1959, raport nepublicat.
133. Natus, D. şi Sauer, H. Faserforsch. Textiltech., **8**, 1957, p. 150.
134. * * * Brevet englez, 762, 190 (1963).
135. Ziabicki, A. Kolloid-Z., 175, 1961, p. 14.
136. Kluk, Z. Zaklady Wlokien Sztucznuych, Gorzow, Poland, 1965, raport nepublicat.
137. Chevalier, P. Brevet francez, 955, 625 (1947).
138. Wood, L. şi Hill, A. A. Brevet englez, 710, 087 (1950).
139. Bolland, F. Brevet R.D.G., 11, 746 (1954).
140. Ludewig, H. Brevet R.D.G., 22, 607 (1955) ; brevet R.D.G., 23, 616, (1956).

141. Böhringer, H. ş.a. Melliand Textilber., **36**, 1955, p. 677 ; Faserforsch. Textiltech., **9**, 1958, p. 405 ; Böhringer H. — Z. Ges. Textilind., **75**, 1957, p. 745.
142. Ludewig, H. Polyesterfasern, Berlin, Akademie Verlag, 1964, p. 302.
143. Bolland, F. ş.a. Mitt. Inst. Textiltechnologie Chemiefasern, Rudolfstadt, **3**, 1959, p. 173.
144. Gröbe, V. ş.a. Faserforsch. Textiltech., **14**, 1963, p. 249.
145. Scott, P. T. Brevet S.U.A., 3, 095, 258 (1963).
146. * * * Brevet englez, 896, 955 (1962).
147. * * * Brevet belgian, 622, 186 (1962).
148. * * * Text. Chem. Res. Co., Neth. Appl., (Vaduz) **6**, 402515 (1964).
149. * * * Brevet S.U.A. 2, 386, 173 (1943).
150. * * * Brevet S.U.A. 3, 038, 240 (1962).
151. * * * Brevet japonez, 6, 401, 338 (1964).
152. Fouré, F. Chemiefasern, **10**, 1964, p. 728.
153. Stratman, M. Z. Ges. Textilind., **63**, 1961, p. 249.

Partea a II-a

CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA FIBRELOR ARTIFICIALE

VII. Fibre artificiale celulozice tip viscoză

VII.1. Generalităţi

Fabricarea de fire şi fibre artificiale după procedeul viscozei este unul din domeniile cele mai dificile, dar şi cele mai interesante din tehnica chimiei [1, 6]. Deşi există astăzi cunoştinţe sigure despre structura moleculei de celuloză, se cunoaşte comportarea ei în reacţii chimice de transformare şi s-a realizat un volum mare de lucrări de cercetare în industrie, institutele de cercetări ştiinţifice şi universităţi, nu s-a putut aduce o lămurire completă a tuturor fenomenelor chimice şi fizice care se produc în cursul fabricaţiei fibrelor.

Acest lucru este valabil în special pentru procesele care se petrec la fabricarea fibrelor din viscoză în baia de filat, ca şi pentru însemnătatea pe care o au condiţiile de lucru pentru stabilirea proprietăţilor structurale ale fibrelor şi în final pentru proprietăţile lor fizice şi tehnologice. În special cu privire la această ultimă problemă nu este întotdeauna suficient de a se aplica experienţele pentru a reproduce anumite proprietăţi de fibre, aşa încît pînă azi în industria de viscoză, empiricul mai joacă un rol care nu poate fi subapreciat, ceea ce determină menţinerea unor instalaţii pilot dezvoltate. Mai trebuie să evidenţiem faptul că adesea condiţiile de lucru avantajoase determinate în instalaţiile pilot nu se pot reproduce în practica industrială decît cu mari dificultăţi. Pe de altă parte, anumite condiţii odată stabilite, în instalaţiile de producţie trebuie respectate în funcţionare cu cea mai mare exactitate.

Experienţa a arătat că cele mai mici devieri de la normele tehnologice — care în alte ramuri ale industriei chimice pot fi considerate în cadrul limitei erorilor admisibile — în întreprinderile de viscoză pot duce deseori la greutăţi considerabile — în special la filare, conducînd la degradarea calităţii textile ale fibrelor produse. Cu toate acestea, industria de viscoză are şi ea sarcina permanentă de a îmbunătăţi calitatea fibrelor.

Industria textilă ridică şi ea tot mai multe probleme privind calitatea fibrelor, legate de măsurile de raţionalizare necesare. Pe de altă parte, dependenţa firelor textile de influenţa continuă a metodei ca şi concurenţa

puternică a fibrelor sintetice, obligă industria de viscoză să caute permanent noi domenii de desfacere pentru produsele sale, ceea ce este posibil numai prin transformări mai mari sau mai mici ale proprietăţilor fibrelor.

În industria textilă viteza de lucru care devine tot mai mare, determinată de maşinile moderne de prelucrare, ca şi automatizarea progresivă cer o îmbunătăţire a proprietăţilor fibrelor. Pe lîngă o stabilitate mai mare a suprafeţei ca protecţie contra deteriorărilor mecanice prin solicitări de frecare, este de dorit o alungire plastică mai redusă în favoarea unei elasticităţi mai mari. Aceasta este necesar îndeosebi pentru prelucrarea la maşini de urzit moderne de înaltă capacitate, la care contrar vechiului mod de lucru al urzitorului, firele sînt duse libere pe un traseu lung. Astfel pericolul de supraîntindere — cu urmările ce devin vizibile în produsul finit — a devenit mult mai mare, decît era în cazul modului de lucru mai vechi. În continuare, industria textilă modernă a solicitat lungimi continue de fir mai mari decît înainte, şi pe cît posibil lipsite de noduri. Prin pătrunderea fibrelor sintetice industria de fire de viscoză a pierdut în continuare domeniul important al ciorapilor de damă, cu repercusiuni serioase şi în sectorul de lenjerie.

Perfecţionări calitative, în special creşterea rezistenţei la rupere, legate de capacitatea mai redusă de umflare, au permis a se introduce la scară industrială tipuri aşa-zise cu „înaltă rezistenţă" în domenii tehnice de aplicare. În timp ce, la fire textile normale, de bună calitate, rezistenţa le rupere în stare condiţionată este de 1,8—2,2 g/den pentru tipurile de „înaltă rezistenţă" prevăzută pentru sectoarele industriale pînă în 1950, rezistenţa la rupere a crescut la 3,5—3,8 g/den. Aşa cum reiese din fig. VII.1 a fost posibil bineînţeles numai prin modificări importante în procesul de filare — de a duce mai departe consecvent această perfecţionare.

Astfel se găsesc azi pe piaţă tipuri de fire de viscoză a căror rezistenţă la rupere în stare condiţionată este de 60 g/den şi peste 69 g/den. În figura VII.2 se poate observa că s-a reuşit şi o reducere esenţială a capacităţii de umflare. De mare importanţă este, aşa cum rezultă din fig. VII.3 ameliorarea considerabilă, a rezistenţei la oboseală, dîndu-se astfel firului de viscoză o mai mare stabilitate şi durată de viaţă la solicitări repetate. Aceste succese demonstrează că firele de viscoză pot înlocui cu succes bumbacul, în domeniul cordului pentru anvelope rezistînd şi în acest domeniu la concurenţa firelor sintetice.

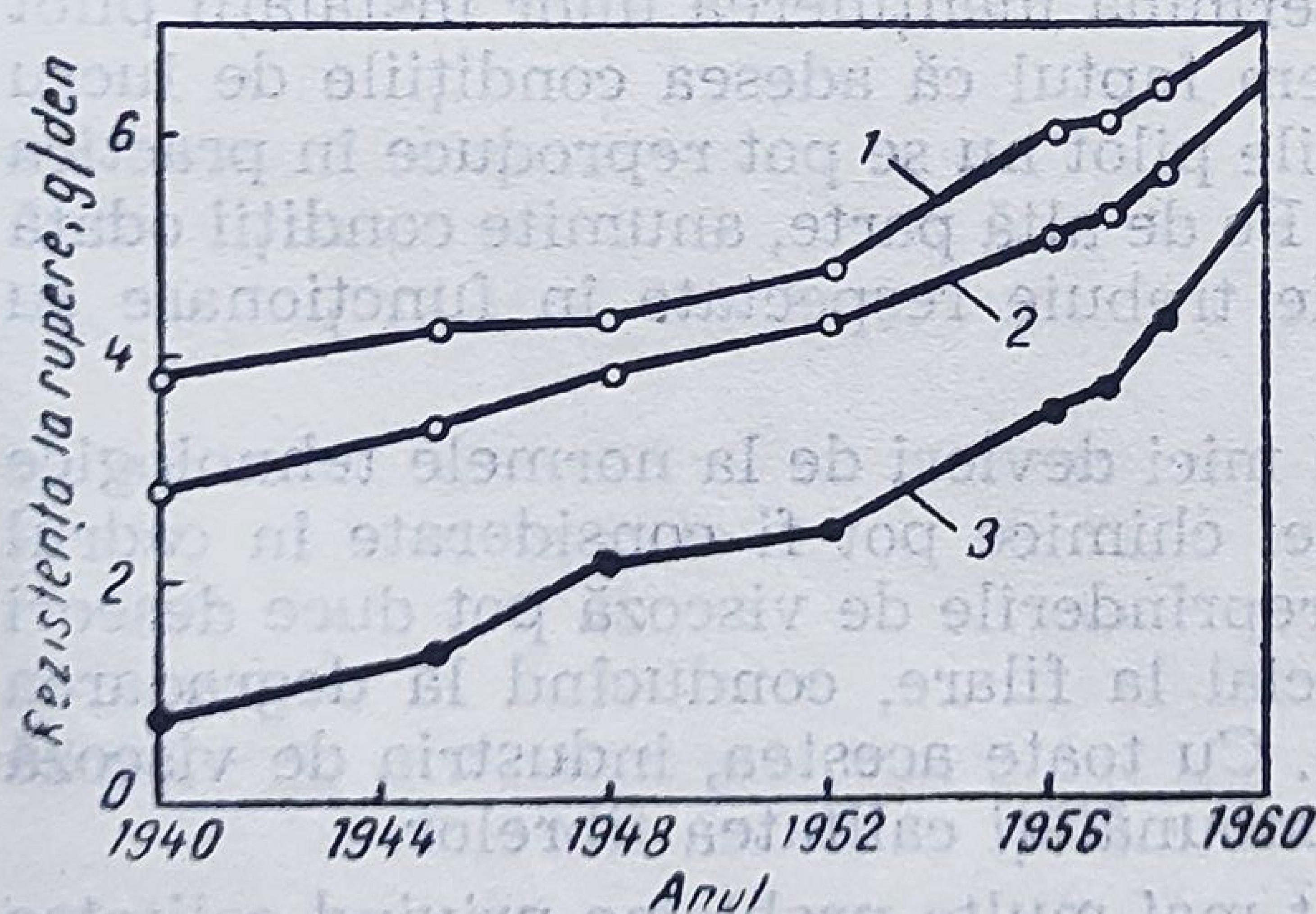


Fig. VII.1. Îmbunătăţirea rezistenţei la rupere a firului tehnic între anii 1940—1960 : 1 — uscat etuvă; 2 — condiţionat; 3 — umed.

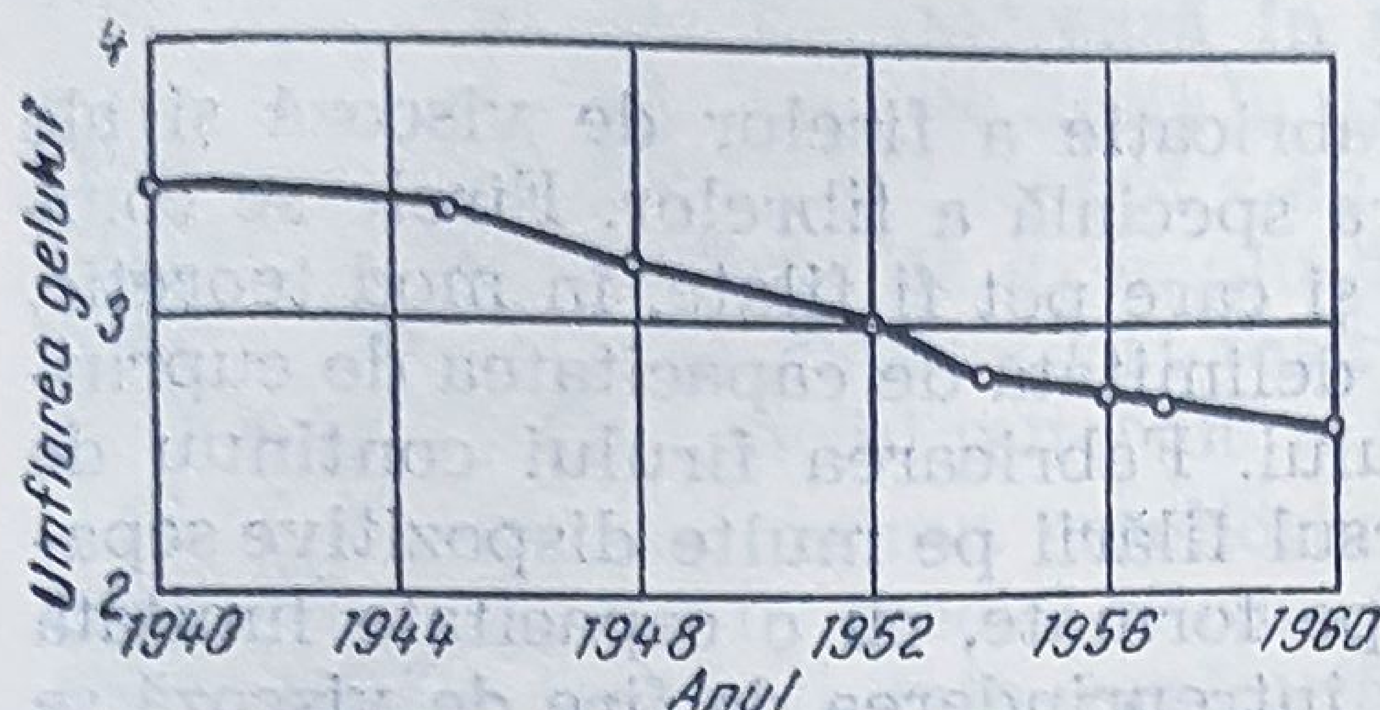


Fig. VII.2. Reducerea capacității de umflare la firele tehnice între anii 1940—1960.

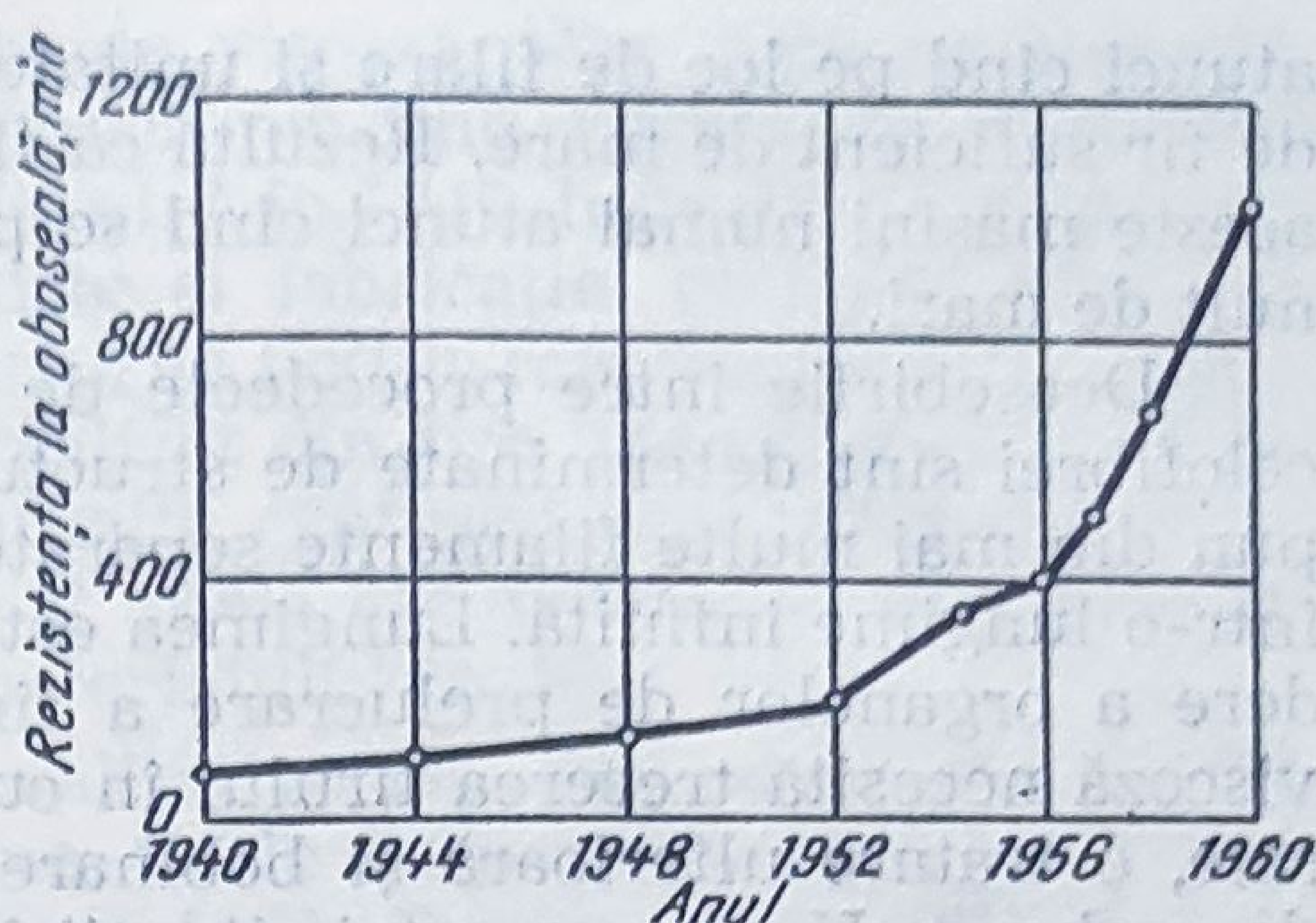


Fig. VII.3. Creșterea rezistenței la oboseală la firele tehnice, între anii 1940—1960 (după Schmith).

„Supertipurile" de fire pentru anvelope cu o rezistență la rupere ridicată reprezintă azi peste 30% din întreaga producție de fire viscoză.

Celofibra prezintă de asemenea progrese însemnate. Astfel tipurile încrețite au cîștigat tot mai mult teren, în special în industria prelucrătoare de lînă s-au produs tipuri speciale nou create, în cantități importante destinate industriei de covoare.

Tipurile de celofibră cu rezistență ridicată își găsesc întrebuințarea în domeniul tehnic. În sectorul de rufărie aceste fibre nu corespund, deși prezintă valori reduse de umflare, deoarece sînt lipsite de stabilitatea formei și prezintă tendințe de împîslire în procesele de spălare. De aceea, în domeniul celofibrei, tipurile de fibre fabricate după procedee noi în curs de experimentare, așa-denumitele „fibre cu modul ridicat" ca și „fibrele polinozice" nu corespund pe deplin la nivelul actual al dezvoltării lor din punct de vedere al rezistenței la frecare. Se pare totuși că, cunoștințele obținute la supertipurile de cord, la fibrele polinozice și în procedee de filare cu totul noi vor conduce la fabricarea unor celofibre care își vor găsi utilizarea în sectorul de rufărie.

Explicațiile scurte prezentate arată destul de evident că întreprinderile de viscoză, trebuie să efectueze permanent lucrări importante și multilaterale de cercetare și dezvoltare. Aceasta se justifică dacă se ține seama că dezvoltarea se produce într-o perioadă cu cheltuieli care cresc continuu pentru energie, salarii și parțial și pentru materii prime și că tipurile noi de fibre enunțate sînt încărcate cu costuri de revenire considerabil ridicate. Paralel cu lucrările de perfecționare, industria de fibre de viscoză este forțată să automatizeze și să raționalizeze pe cît posibil procesele de lucru tehnologice.

La celofibră formarea fibrei de la duza de filare pînă la fibra gata uscată și condiționată se realizează azi cu flux continuu.

Construcția și utilizarea mașinilor de filat continue necesită cheltuieli de investiție foarte mari. Aceste mașini pot fi utilizate rațional numai

atunci cînd pe loc de filare şi unitate de timp se poate produce o cantitate de fir suficient de mare. Rezultă că fire cu titru fin pot fi filate raţional pe aceste maşini numai atunci cînd se poate lucra cu viteze de filare neobişnuit de mari.

Deosebirile între procedeele de fabricaţie a firelor de viscoză şi ale celofibrei sînt determinate de structura specială a fibrelor. Firele se compun din mai multe filamente separate şi care pot fi filate, în mod teoretic, într-o lungime infinită. Lungimea este delimitată de capacitatea de cuprindere a organelor de prelucrare a firului. Fabricarea firului continuu de viscoză necesită trecerea firului în cursul filării pe multe dispozitive separate, o tratare ulterioară şi bobinare pe formate, cu o capacitate limitată de preluare. Urmare acestei situaţii în întreprinderea de fire de viscoză se necesită un număr corespunzător de mare de locuri de filare precum şi un număr mare de maşini textile pentru operaţiile de răsucit, bobinat şi altele. Celofibra este din contra un material cu fibră scurtă, formată din fibre separate. La fiecare loc de filare se pot fila mii de fibre separate, care sînt apoi duse împreună în „cabluri" la dispoziţie, unde se produce tăierea acestora la lungimea dorită, urmată de tratarea ulterioară, uscarea şi condiţionarea. Dacă se face abstracţie de destrămătoarele mecanice, prin care trece fibra după tăierea cablului şi uscare, atunci se remarcă că lipsesc cu totul în fabrica de celofibră maşinile de prelucrare.

VII.2. Domenii de utilizare

S-a constatat că sînt necesare lucrări experimentale importante pentru a înlătura lipsurile legate de producţia iniţială pentru ca din marfa de lux să se producă o marfă de larg consum.

Înainte de a studia în amănunt pătrunderea în continuare a firelor de viscoză în industria textilă, trebuie să menţionăm că după inventarea iluminatului cu gaz au fost utilizate şi cantităţi considerabile de fire de viscoză pentru fabricarea ciorapilor, pentru iluminatul cu gaz şi că această ramură industrială poate fi considerată pînă în primii ani ai secolului 20, ca unul din consumatorii principali ai industriei de fire de viscoză.

Industria bunurilor de consum era mai greu accesibilă pentru firele de viscoză decît ramurile industriale menţionate anterior. Denumirea de mătase artificială trezea la consumatori asociaţia unui produs de surogat, pentru care se creaseră prejudecăţi. Se credea, datorită denumirii de mătase artificială că s-a pus problema utilizării fibrei în loc de mătase naturală. Această concepţie şi-au însuşit-o în unele ţări şi autorităţile, care au încercat introducerea firelor de viscoză ca marfă de lux cu taxe mari.

Prima ramură textilă din industria bunurilor de consum care s-a arătat interesată în prelucrarea fibrelor de viscoză a fost ramura de tricotaje care începînd din 1912 au preluat cantităţi crescînde de fire. Pe atunci se găseau doar titruri grosiere de 200 pînă la 300 denier, ceea ce a limitat

la început extinderea utilizării firelor de viscoză. Dar după ce industria viscozei a reușit în 1920 să fabrice titruri mai fine, tricotajele au devenit consumatorii principali, rămînînd astfel pînă în 1940. În țesătorii au pătruns mai lent. Aceasta se datorează în parte și fabricației căci aici apar mai vizibil lipsurile de calitate decît la mărfurile textile menționate mai înainte. Astfel se înțelege că la început s-au realizat din fire viscoză articole țesute lipsite de pretenții ca de exemplu anumite căptușeli, sau țesături satinate pentru costume de expoziții și teatre și altele asemănătoare, deci mărfuri, la care se prefera luciul puternic al materialului textil.

După ce s-au obținut ameliorări calitative esențiale ale firelor de viscoză s-au realizat în special titruri fine, firele au prezentat interes și pentru celelalte țesătorii, într-o măsură crescîndă. Firele de viscoză s-au prelucrat mai întîi în țesătorii de bumbac și anume în țesătorii pentru căptușeli, care anterior se produceau din fire de bumbac. Totuși a trebuit să se treacă încă mult timp cu greutăți importante, o problemă esențială fiind și găsirea procedeelor de încleiat adecvate. Astfel abia în 1940 s-a ajuns să se prelucreze aproape un sfert din producția de fire viscoză în țesătoriile de căptușeli. Odată cu obținerea ameliorării calității firelor a început să crească în fine în țesătoriile de mătase, interesul pentru noul material textil. În centrele cunoscute ca Krefield, Lyon și Camo s-au fabricat din fire de viscoză materiale pentru cravate, catifele, satinuri și țesături de tafta.

Un articol deosebit de solicitat în primul rînd în materie de modă, dar care ulterior și-a pierdut însemnătatea în anii 1950 și 1951 a fost țesătura crep din fire viscoză, care datorită prețurilor avantajoase au prezentat interes unor categorii largi de consumatori făcînd o concurență considerabilă țesăturilor crep din mătase naturală. Prin aceasta firele de viscoză au ajuns în atelierele de răsucit unde s-au obținut pe lîngă fire crep și fire răsucite cu efect de cele mai diverse feluri, în parte în amestec cu alte fire, care și-au găsit utilizarea în multe articole de modă. O compensare pentru pierderile suferite în domeniul țesăturilor din crep — ca și în cîteva alte domenii — a oferit-o desfacerea crescîndă a firelor de viscoză în țesătorii, care fabricau căptușeli din mătase naturală. Aceste țesătorii au trecut într-un tempo destul de rapid la utilizarea viscozei. Posibilitățile descoperite în ultimele două decenii ale industriei de viscoză de a produce fire cu o înaltă rezistență au deschis noi domenii de desfacere, respectiv acela al articolelor și al țesăturilor tehnice.

În anul 1960 aproximativ 30% din producția de fire viscoză s-a prelucrat în articole tehnice. Domeniile principale de utilizare cuprind: fire răsucite pentru rețele destinate fabricației de anvelope, inserții pentru curele de transmisie și benzi transportoare. Pe lîngă aceasta se mai folosesc fire de viscoză cu o înaltă rezistență pentru prelate protectoare la automobile, împletituri de acoperire și cașerare, parașute și burdufuri pneumatice, pînză însoțitoare pentru calandre și mașini sub presiune, plase contra țînțarilor, pînze pentru protecții, furtunuri, țesături pentru încălțăminte, curele și multe alte articole tehnice.

Introducerea fibrelor artificiale scurte de viscoză în industria textilă s-a desfăşurat mai dificil decît aceea a firelor. Aceasta s-a datorat în parte faptului, că eforturile cercetătorilor s-au îndreptat la început spre un scop greşit : se căuta ca noile fibre să concureze în primul rînd cu lîna ceea ce nu s-a putut realiza din cauza proprietăţilor calitative insuficiente ale noului material. Urmarea de needitat al acestui lucru a fost că după terminarea primului război mondial în timpul căruia sub presiunea necesităţii de materie primă s-a utilizat noul material de fibre în cele mai diverse ramuri ale ţesătoriilor şi a industriei textile, s-a început din nou căutarea asiduă a materialelor din fibră naturală.

Utilizarea fibrelor artificiale în cele mai diverse domenii a lăsat însă să se vadă unde se găsesc principalele lor neajunsuri, şi aşa industria de fibre chimice a trebuit să lucreze la ameliorarea calităţii lor. Tipurile ameliorate şi-au găsit apoi relativ repede locul în filaturile de bumbac şi de lînă. Totuşi nu se poate trece cu vederea că şi acest lucru s-a produs sub o anumită presiune, ţările care au făcut primii paşi pentru o utilizare extinsă a celofibrei au fost : Germania, Italia şi Japonia în urma tendinţelor de autonomie. Experienţele făcute aici au folosit apoi şi celorlalte ţări, aşa incît, celofibra a devenit azi o noţiune exactă a unei materii prime atît pentru filaturile de bumbac cît şi pentru filaturile de lînă.

Utilizarea diversă a ţesăturilor din fire de celofibră sau fir melanj rezultă din tabelul VII.1. Pe de altă parte tabelul VII.2 arată domeniile de utilizare importante deschise celofibrei, evidenţiind totodată în ce domenii nu a putut pătrunde prea adînc.

La domeniile de desfacere arătate în tabelul VII.2 se mai adaugă în

TABELUL VII.1

Consumul orientativ de materii prime textile în filiaturile de bumbac şi lînă

Fibra	Filatura	
	Bumbac	Lînă
Bumbac	79%	4%
Lînă	1%	76%
Celofibra	20%	20%

TABELUL VII.2

Situaţia orientativă a consumului de celofibră în producţia de ţesături

Destinaţia ţesăturilor	%
Îmbrăcăminte pentru bărbaţi şi băieţi	4,8
Îmbrăcăminte de damă şi copii	23,8
Şaluri şi pînze	6,7
Căptuşeli	30,5
Rufărie de casă (feţe de masă, cearceafuri)	2,8
Pînză de saltele, materiale de marchize	23,5
Stofe de mobilă, decoraţiuni şi perdele	59,8
Pături de dormit şi de voiaj	8,2
Diverse	19,4

ultimii ani industria de covoare, după ce s-a reuşit să se fabrice fibre speciale pentru covoare. Trebuie menţionat că în Statele Unite celofibra participă în prezent cu 50% la fabricarea aşa-numitelor covoare „Tufted".

Tipurile de fibre produse în ultimii ani de industria de celofibră cu o înaltă rezistenţă la rupere, au deschis celofibrei — analog cu fenomenul din domeniul fibrelor de cord de viscoză — în măsură crescîndă pieţe noi în sectorul tehnic. Într-o măsură mare, se utilizează azi ţesături din fire de celofibră cu înaltă rezistenţă, ca ţesături suport [inserţie] pentru benzi transportoare. Alte domenii de utilizare sînt îmbrăcămintea de lucru şi de protecţie, huse de protecţie pentru automobile, pînze pentru legat cărţi, ţesături pentru filtre, ţesături suport pentru mase plastice, linoleum şi straturi de folii, pînze însoţitoare pentru calandre şi maşini de tipărit, prelate pentru maşini şi corturi, pînze pentru aspiratoare de praf şi aşa mai departe.

VII.3. Principiile tehnice ale procedeului

Procesul tehnologic de obţinere a fibrelor de viscoză cuprinde trei etape principale :

a. preparaţia chimică sau obţinerea soluţiei ;
b. filarea ;
c. finisarea şi prelucrarea textilă.

La aceasta se adaugă instalaţiile anexe, dintre care cele mai importante sînt : staţia de leşie, staţia băii de filare şi instalaţia de sulfură de carbon.

În staţia de leşie se pregătesc soluţiile de hidroxid de sodiu necesare pentru alcalizarea celulozei, precum şi dizolvarea xantogenatului ; tot aici are loc regenerarea leşiei reziduale rezultate de la alcalizarea celulozei.

Staţiei băii de filare îi revine sarcina de regenerarea băilor de coagulare de la filare. În instalaţia de CS_2 se produce sulfura de carbon necesară xantogenării.

VII.3.1. *Secţia de preparare pentru viscoză sau preparaţia chimică*

Acestei secţii îi revine sarcina de a transforma celuloza, care se livrează uzinelor sub formă de foi, în soluţie de viscoză. Acest proces trece prin mai multe trepte. În prima treaptă celuloza este trecută în alcalii celuloză prin tratarea cu hidroxid de sodiu. Pentru aceasta se întrebuinţează două metode. La prima celuloza în formă de foi este înmuiată în soluţii de hidroxid de sodiu. Se vorbeşte atunci de alcalizare prin scufundare. Alcaliceluloza obţinută prin scufundare, în care caz mai păstrează forma de foi se pre-

sează de hidroxidul de sodiu în exces şi imediat este defibrată, formîndu-se astfel o masă albă, fărîmicioasă, aparent uscată la pipăit. La cealaltă metodă celuloza în formă de foi se introduce într-un recipient cu soluţie de hidroxid de sodiu şi este amestecată intens. Această metodă de lucru e denumită „de amestecare" şi se vorbeşte atunci de alcalizare continuă prin amestecare. Pasta de alcaliceluloză este trecută la stoarcere. Apoi stratul de alcaliceluloză se mărunţeşte obţinîndu-se o alcaliceluloză similară calitativ cu cea produsă prin metoda de scufundare.

La fabricarea alcalicelulozei cea de a doua treaptă o constituie maturaţia alcalicelulozei numită pe scurt „prematuraţie". Alcaliceluloza este lăsată în voie un timp mai scurt sau mai lung la o temperatură joasă conform prelucrării ulterioare sau este menţinută la o temperatură ridicată într-o aparatură specială. Se urmăreşte prin aceasta o reducere a lungimii macromoleculelor celulozei pentru a obţine mai apoi o viscoză cu o viscozitate suficient de scăzută.

Alcaliceluloza prematurată este tratată apoi într-o a treia treaptă şi prelucrată cu sulfură de carbon, ea este „sulfurată". Prin acest procedeu se formează „Xantogenatul de celuloză şi sodiu" sau „Xantatul".

Într-o a patra treaptă se dizolvă în sfîrşit xantogenatul în soluţie de hidroxid de sodiu sau în apă, obţinîndu-se soluţia de viscoză. Această treaptă se denumeşte „dizolvare".

Viscoza este în continuare filtrată şi dezaerată. Apoi este păstrată un timp anumit prin care capătă proprietăţile necesare procesului de filare. Aceasta se numeşte maturaţia viscozei sau scurt „maturaţia". Trebuie adăugat pentru completare că în ultimul timp s-a dezvoltat o metodă de lucru continuă şi directă, în care începînd de la alcalizarea pînă la soluţia de filare, operaţiile se realizează într-un singur aparat.

VII.3.2. *Filarea*

În filatură are loc formarea fibrelor din viscoză. La filare se separă celuloza care se află în viscoză lichidă şi care constituie soluţia de filare. Aceasta se produce prin trecerea viscozei filtrate şi dezaerate prin orificiile fine ale unei filiere, într-o baie care realizează coagularea celulozei din soluţia de filare.

Soluţia care iese din orificiile fine ale filierei se solidifică în baia de filare în filamente fine, în funcţie de compoziţia viscozei şi a băii de filare şi transformă xantogenatul de celuloză mai mult sau mai puţin în hidrat de celuloză, care constituie firul de viscoză respectiv celofibra. Firele formate la solidificare, respectiv descompunerea firişoarelor de viscoză se trec peste anumite dispozitive ale maşinii de filat şi sînt îndreptate spre dispozitivele de recepţie. Aceste procedee sînt în general similare la fabricarea firelor de viscoză şi a celofibrei. Un fir de mătase viscoză se compune din

mai multe filamente individuale, de aceea se întrebuințează la filare duze de filare care au atîtea orificii cîte filamente trebuie să conțină firul. Firul rezultat la fiecare loc de filat se înfășoară pe mecanismul de recepție care poate fi o bobină sau centrifugă. În general, filarea mătăsii se face pe mașini cu bobine sau filare centrifugală. Pînă nu demult se întrebuința și al treilea sistem cu valțuri de filare. În cazul firelor supercord firul de la filieră este supus unui proces de plastifiere și etirare în băi respective (băi de apă la 95—98 °C se conțin acid, provenit din acidul antrenat de fir din baia de coagulare).

Spre deosebire de mătase și fir super cord, la filarea celofibrei duza poate avea un număr de orificii (3 000—8 000) și mai recent chiar 60 000, funcție de sistemul constructiv al mașinii de filat. Se obțin astfel pe mașina de filat celofibra, la fiecare duză o panglică de fibre mai mult sau mai puțin groasă. Aceste mănunchiuri de fibre sînt duse mai departe peste organe de conducere sub forma de bastonașe în așa fel ca toate mănunchiurile de fibre care provin de pe o parte a mașinii de filat sînt adunate într-un cablu mai gros care trece la grupul de etirare compus din 3 cilindri („trio"). De aici cablul ajunge într-o mașină de tăiat, unde este tăiat la lungimea dorită.

La tipurile de celofibră superioare și în special la sortimentele cu rezistență ridicată nu este suficientă această metodă de lucru. Ca și la firele de viscoză cu rezistența ridicată sorturile superioare de celofibră necesită etirarea în apă fierbinte sau în acizi diluați. Pentru aceasta există mai multe posibilități : metoda cea mai simplă constă în conducerea cablului de la mașina de filat după părăsirea grupului „trio" de etirare la un al doilea grup cu viteză de rotație mai mare, realizînd etirarea între cele două grupuri. În afară de faptul că etirarea întregului cablu necesită forțe importante, gradul de etirare realizat prin această metodă de multe ori nu este suficient. E mai bine și mai eficace dacă se etirează fiecare mănunchi de fibre ieșit din filiere între rolele în mișcare, înainte de a se forma cablul.

Această metodă de lucru face ca mașinile de filat respective să fie costisitoare. Ca o situație de compromis se lucrează deseori în așa fel încît se adună în grupe mai mici mănunchiurile ieșite de la filiere într-un cablu relativ subțire și aceasta se etirează între două role sau cilindri. Cîte mănunchiuri de la filiere se pot împreuna la această metodă de lucru depinde de numărul de orificii a filierei și de puterea de tragere ale grupelor de etirare.

VII.3.3. *Finisajul fibrei*

La xantogenarea alcalicelulozei, la maturația viscozei și în fine la descompunerea xantogenatului în baia de filare se formează o serie de produse secundare. Acestora li se mai adaugă baia de filare reținută de

firul filat. Pe lîngă săruri și acid din baia de filare firele proaspăt filate mai conţin sulf elementar într-o formă mai mult sau mai puţin fin divizată. Ele trebuie curăţate de toate aceste substanţe şi aceasta constituie tratamentul de finisare. În principiu finisajul se desfăşoară tratînd firul într-o serie de băi consecutive. Prima şi mai des o a doua baie este o baie de dezacidulare care are sarcina de a elibera firele de baia de filare. Firele se spală pînă la neutru şi se desulfurează în continuare într-o baie alcalină. În baia următoare este îndepărtată prin spălare soluţia întrebuinţată pentru desulfurare. Urmează apoi neutralizarea firelor alcaline printr-o uşoară acidulare. După dorinţă sau necesitate mai poate fi adăugată o baie de albire, după care urmează o clătire şi la nevoie acidulare. În cele mai multe cazuri o aşa-numită „baie de avivare“ constituie tratamentul final de finisare. Se foloseşte soluţia sau emulsia unui agent de avivare. Agenţii de avivare sînt substanţe sau amestecuri de substanţe chimice derivate ale materiilor grase şi cărora le revine sarcina de a face firul moale şi mătăsos. În continuare firele se usucă în camere tunel de uscare. Atunci cînd este vorba de fire sub formă de colaci, acestea se supun centrifugării pentru îndepărtarea cît mai înaintată a urmelor de lichid.

VII.3.3.1. Spălarea firelor

Tratamentul de finisaj a firelor de viscoză poate fi realizat în mai multe feluri. La procedeul de filare cu bobine se aşază cîte 4 pînă la 6 bobine unele peste altele pe o ţeavă perforată închisă la partea de sus. Aceste ţevi cu bobine se aşază pe o piesă de racord care se află pe fundul unei cade de spălare. Apoi cada este umplută cu prima soluţie de finisare care este absorbită prin bobine şi ţevi. Cada golită se umple cu cea de a doua soluţie de finisaj care este absorbită în acelaşi mod. În acest fel bobinele se tratează alternativ cu toate băile de finisare necesare. Această metodă de finisaj se numeşte „spălare prin aspiraţie“ sau spălare sub vid.

La alte procedee de spălare a bobinelor acestea se aşază suprapuse etanşate cu inele de cauciuc formînd coloane închise sus printr-un capac şi strînse la un loc printr-un dispozitiv adecvat. Apoi se presează lichidul de finisaj din interior în afară prin coloanele de bobine. În acest caz se vorbeşte de „spălare sub presiune“.

Mai trebuie remarcat că unele uzine care lucrează după metoda filării cu bobine folosesc un alt mod de lucru realizînd prin spălare cu vid sau presiune numai desacidularea urmată de uscarea directă a bobinei nedesulfurate. Tratamentul următor de finisare se efectuează în aceste cazuri mai tîrziu pe formate obţinute pe maşinile de răsucit. Spălarea acestor formate se poate face prin stropire, fie prin alte tratamente cu lichide (stropire directă sau spălare în jgheab) sau folosind aparate similare cu cele întrebuinţate la vopsire.

Formatele rezultate de la filarea centrifugală (colaci) se finisează așezate pe suporturi potrivite și etanșate unele față de celelalte în mod asemănător cu bobinele de filat. Acestea se așază în formă de coloană și sînt tratate totdeauna după metoda spălatului sub presiune în agregate complexe.

VII.3.3.2. Spălarea celofibrei

Tratamentul de finisare a celofibrei se face în general asupra fibrei, după tăiere, pe o instalație folosind pentru transportul fibrei, site sau alte elemente. Masa de fibre este purtată sub dușuri de stropit, asigurînd astfel contactul intim cu soluția de tratare. Între zonele succesive de tratare, masa fibroasă trece printre cilindrii de stoarcere. După ultima zonă de tratare, înainte de a fi alimentată în uscător are loc stoarcerea finală. Acest procedeu de finisare a celofibrei este cunoscut sub denumirea de finisarea fibrei tăiate. Este posibilă și finisarea celofibrei înainte de tăiere. În acest caz se conduce cablul prin mai multe zone de tratare cu stoarceri intermediare și o stoarcere finală. Astăzi se acordă prioritate procedeului de finisare a celofibrei tăiate și se întrebuințează finisarea în cablu numai în cazuri speciale.

VII.4. Prelucrarea textilă

Aceasta are drept scop trecerea fibrelor filate în forma corespunzătoare de vînzare și expediere. Trebuie menționat că există o diferență principală între firele de viscoză produse după procedeul filării cu bobine și a filării centrifugale, în sensul că firul de pe bobine are fibrele paralele netorsionate în timp ce firele de mătase centrifugală, datorită rotației oalei de filat, prezintă deja o torsiune inițială. Deoarece firul de viscoză nu poate fi prelucrat în continuare din cauza sensibilității lui, trebuie să fie întîi răsucit. Aceasta se realizează în general pe mașina de răsucit cu etaje, în fabrica de fire viscoză sînt rar întrebuințate mașini cu inelușe. În general se dau două torsiuni diferite, după cum firul urmează să fie întrebuințat ca material în bătătură sau în urzeală.

Firul centrifugal nu necesită în general răsucire ulterioară deoarece numai în cazuri excepționale se cere o torsiune mai mare decît aceea pe care o are firul din centrifugă.

Firul filat pe bobine se prelucrează pe mașini de răsucit depunîndu-se pe cilindri acoperiți cu o plasă cilindrică tricotată. Cu această plasă cilindrică se scoate formatul de pe o parte a cilindrului, și se obține formatul cu fir răsucit amintit anterior. Acest format seamănă mult cu colacii de

filare. Acest ghem răsucit nu se prelucrează uşor. Trebuie subliniat că firul de viscoză se contractă în operaţiile de finisare şi în special la uscare. Atunci cînd firul se găseşte în aceste operaţii pe bobinele de filare (metalice) care nu cedează la contracţie, uscarea are loc sub tensiune foarte mare şi neregulată, care este cu atît mai mare cu cît firele sînt mai apropiate de peretele bobinei. Dacă se prelucrează o asemenea bobină uscată sub tensiune în ţesătură sau produs tricotat, firele se contractă în procesele de finisare umede din vopsitorie într-o măsură mai mare sau mai mică, în funcţie de mărimea tensiunii în bobină. Consecinţele apar ca defecte în produsele textile, făcîndu-le uneori neîntrebuinţabile, deoarece firele sub tensiune apar ca fire cu luciu.

Din aceste motive trebuie lăsată ghemurilor de fire posibilitatea de a se contracta, lucru ce este posibil dacă fibrele se supun unui tratament de finisare, după care poate avea loc contractarea necesară şi uscarea în continuare.

Ca soluţie de finisare se întrebuinţează în general o baie de avivare. Operaţia de tratare se realizează sub formă de pachete în autoclave. Trebuie menţionat că unele uzine de fire dezacidulează firele pe bobine prin procedeul de spălare sub vid sau presiune şi răsucesc firul în stare nedesulfurată. Aşa cum s-a menţionat anterior finisarea se face în acest caz pe formate ghem, asupra firului răsucit, obţinînd un fir controlat.

Adesea materialul este bobinat cu ajutorul maşinii de bobinat în cruce, pe bobine conice, în cazuri speciale se fabrică bobine cilindrice, bobine cu şaibe, bobine biconice sau aşa-zise bobine pentru vopsit. Dacă materialul este cerut în formă de sculuri, se deapănă pe depănătoare. Această metodă de lucru aproape că nu mai are importanţă, deoarece vopsitoriile pot vopsi orice fel de formate de fir răsucit sau colaci centrifugali în aparate potrivite. Trebuie menţionat că este posibil a se livra vopsitoriilor fire uscate o singură dată, necontractate deoarece diferenţele de tensiune se egalează la vopsire.

La producerea celofibrei, singurul utilaj de prelucrare textilă este un lup desfăcător, care destramă fibra ce vine din uscătorul tunel şi o desface înainte de a fi presat în baloturi, pentru expediere.

VII.5. Procedeul continuu de filare a firelor

Prin procedee continue de filare se înţeleg metode de lucru la care tot procesul de finisare, uscare, răsucire se realizează în mod continuu şi separat pentru fiecare fir. Este clar că prin aceasta se obţine o economie însemnată de spaţiu, maşini şi salarii. La aceasta se adaugă menajarea deosebită a firului de mătase sensibil, ceea ce avantajează calitatea firului

obţinut. Maşinile de filat continue sînt de 3 tipuri principale care se deosebesc după modul de conducere a firului.

La primul tip de maşină firul ieşit din baia de filat este trecut în formă de spirală peste mai mulţi cilindri care sînt stropiţi cu soluţia de spălare. Maşina de filat posedă ca atare atîţia cilindrii cîte băi sînt necesare pentru tratamentul de finisare. Cilindrul ultim se învîrte într-o cameră încălzită pentru a realiza uscarea firului. Venind de la uscare, firul este răsucit pe un fus cu clopot sau un fus de răsucit cu ineluşe.

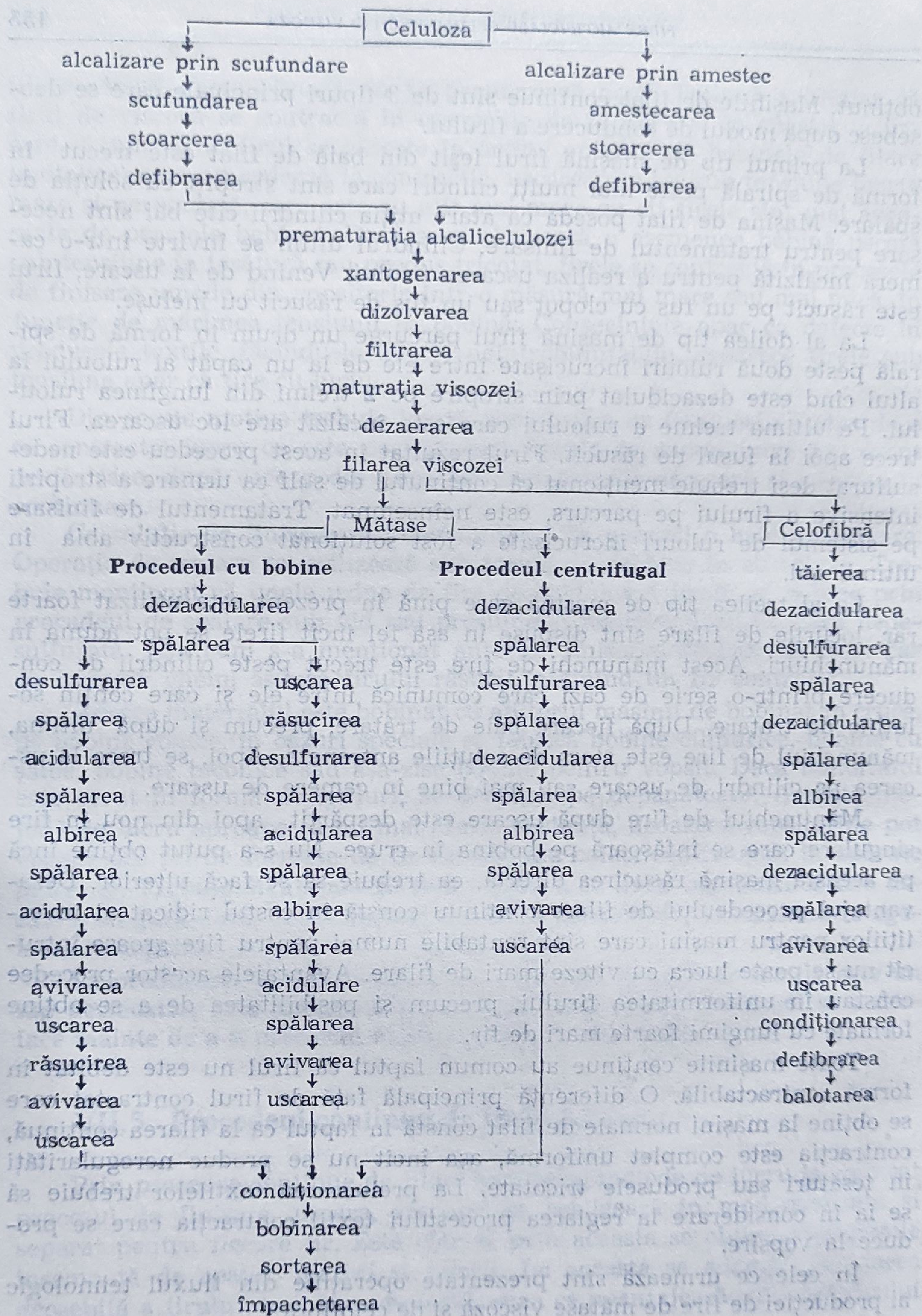
La al doilea tip de maşină firul parcurge un drum în formă de spirală peste două rulouri încrucişate între ele de la un capăt al ruloului la altul cînd este dezacidulat prin stropire pe 2 treimi din lungimea ruloului. Pe ultima treime a ruloului care este încălzit are loc uscarea. Firul trece apoi la fusul de răsucit. Firul rezultat în acest procedeu este nedesulfurat deşi trebuie menţionat că conţinutul de sulf ca urmare a stropirii intensive a firului pe parcurs, este neînsemnat. Tratamentul de finisare pe sistemul de rulouri încrucişate a fost soluţionat constructiv abia în ultimii ani.

La al treilea tip de maşină care pînă în prezent este utilizat foarte rar, locurile de filare sînt dispuse în aşa fel încît firele se pot aduna în mănunchiuri. Acest mănunchi de fire este trecut peste cilindrii de conducere printr-o serie de căzi care comunică între ele şi care conţin soluţiile de tratare. După fiecare baie de tratare, precum şi după ultima, mănunchiul de fire este stors de soluţiile antrenate. Apoi, se trece la uscarea pe cilindri de uscare sau mai bine în camere de uscare.

Mănunchiul de fire după uscare este despărţit apoi din nou în fire singulare care se înfăşoară pe bobina în cruce. Nu s-a putut obţine încă pe această maşină răsucirea directă, ea trebuie să se facă ulterior. Dezavantajul procedeului de filare continuu constă în costul ridicat al investiţiilor pentru maşini care sînt rentabile numai pentru fire groase întrucît nu se poate lucra cu viteze mari de filare. Avantajele acestor procedee constau în uniformitatea firului, precum şi posibilitatea de a se obţine formate cu lungimi foarte mari de fir.

Toate maşinile continue au comun faptul că firul nu este debitat în formă contractabilă. O diferenţă principală faţă de firul contractat care se obţine la maşini normale de filat constă în faptul că la filarea continuă, contracţia este complet uniformă, aşa încît nu se produc neregularităţi în ţesături sau produsele tricotate. La prelucrarea textilelor trebuie să se ia în considerare la reglarea procesului textil contracţia care se produce la vopsire.

În cele ce urmează sînt prezentate operaţiile din fluxul tehnologic al producţiei de fire de mătase viscoză şi de celofibră :



Celuloza
alcalizare prin scufundare
scufundarea
stoarcerea
defibrarea
alcalizare prin amestec
amestecarea
stoarcerea
defibrarea
prematurația alcalicelulozei
xantogenarea
dizolvarea
filtrarea
maturația viscozei
dezaerarea
filarea viscozei
Mătase
Celofibră
Procedeul cu bobine
dezacidularea
spălarea
desulfurarea
spălarea
acidularea
spălarea
albirea
spălarea
acidularea
spălarea
avivarea
uscarea
răsucirea
avivarea
uscarea
uscarea
răsucirea
desulfurarea
spălarea
acidularea
spălarea
albirea
spălarea
acidulare
spălarea
avivarea
uscarea
Procedeul centrifugal
dezacidularea
spălarea
desulfurarea
spălarea
dezacidularea
spălarea
albirea
spălarea
avivarea
uscarea
tăierea
dezacidularea
desulfurarea
spălarea
dezacidularea
spălarea
albirea
spălarea
dezacidularea
spălarea
avivarea
uscarea
condiționarea
defibrarea
balotarea
condiționarea
bobinarea
sortarea
împachetarea

VII.6. Materiile prime pentru fabricarea celulozei

Celuloza este materia primă pentru fabricarea firelor, a celofibrei, celofanului şi bureţilor după procedeul viscozei. Ea formează partea esenţială a pereţilor celulari, vegetali, lemnoşi şi este partea componentă cea mai importantă a celor mai multe fibre vegetale. În procedeul viscoză se introduce celuloza chimică de calitate corespunzătoare pentru „fire" sau „fibre chimice". Prin aceasta se înţelege celuloza din lemn, bumbac şi alte plante celulozice curăţate şi înnobilate, uscate sau umede, în formă de foi, rulouri, paste sau în formă de suspensii, care se livrează de fabricile de celuloză. Dezvoltarea deosebită a industriei de fibre celulozice a determinat creşterea continuă a necesarului de celuloză pe aceeaşi curbă ascendentă.

Cei trei mari producători de celuloză chimică în Europa sînt Suedia, R.F.G. şi Finlanda a căror producţie cuprinde circa 70% din producţia totală europeană.

Ca sursă de materii prime pentru fabricarea celulozelor chimice servesc în principal adică în proporţie de circa 84% buştenii şi anume în special lemn de răşinoase, din care în trecut se utilizau aproape exclusiv numai lemnul de molid. Necesităţile crescînde, dezvoltarea preţului, ca şi tendinţele de autonomie, au contribuit în ultimele decenii la găsirea altor surse de materii prime. În 1937—1938 s-au putut folosi în măsură crescîndă celuloze de fag şi de alte foioase.

Printre ţările care produc în prezent celuloză chimică de fag pentru fire de viscoză, se menţionează Franţa.

Dintre conifere pe lîngă molid prezintă importanţă în special tipurile de pin — în special cele cu creştere rapidă din statele sudice ale U.S.A. şi bradul Hemlock. Dintre foioase sînt utilizate pe lîngă fag şi mesteacănul, eucaliptul ca şi diverse tipuri de Tupelo (Gumwood) apoi arţarul, castanul şi copacul zeilor [8], ca şi copacul „Sweet gum". Printre acestea este deosebit de interesant şi eucaliptul, deoarece este bun de tăiat după 7 ani şi oferă un lemn încă fără miez [9, 10].

În zona potrivită se caută ca prin măsuri genetice să se amelioreze rata de creştere, greutatea şi conţinutul de celuloză la cîteva specii de foioase [11]. În această privinţă sînt deosebit de interesante tipurile de plopi (Aspe, plop de Canada, plopul negru ca şi bastarzi artificiali) a căror cultură este promovată pe linie internaţională. Aceste specii cresc pe soluri slabe şi pe un spaţiu îngust, pe lîngă lemnul lor cu trunchi înalt se pot utiliza şi vlăstare de 3—5 ani [12].

În afară de diferite specii lemnoase au căpătat importanţă plantele anuale [13] din care se utilizează actualmente stuful [Phragmites comunis] ca şi trestia [Arundo donax]. Primul este interesant în special pentru Delta Dunării. După Ivanov [14, 16] se pot valorifica tehnic de acolo circa 1 000 000 t, ceea ce ar însemna o producţie de 200 000 t celuloză chimică

pe an. Trestia a fost cultivată în principal în Italia datorită firmei SNIA VISCOSA şi a fost utilizată ca materie primă pentru celuloze chimice.

Gramineele cultivate pentru îmbrăcăminte şi hrană respectiv deşeurile agricole ale acestora sînt utilizate pentru fabricarea celulozei. Astfel se fabrică de pildă în Olanda, Germania, Spania şi Japonia celuloză din paie de cereale, din care aproximativ 1% este utilizată tehnic. Ţările care cultivă trestia de zahăr produc celuloză din bagasă [17]. Ambele deşeuri posedă o cantitate suficientă de celuloză pentru o utilizare rentabilă [18].

O altă sursă de materii prime este bumbacul. Din aceste puncte de vedere rezerva de materii prime potenţială în viitor a Indiei este apreciată de Monroy la 450 000 t pe an celuloză.

Cu toate că în prezent numeroase fabrici produc celuloză din plante anuale, bianuale sau deşeuri, producţia de celuloze chimice şi celuloze papetare din aceste materii prime reprezintă abia 1/10 din producţia de celuloză din lemn, şi sînt destinate în principal fabricării de celuloză papetare. Pentru o utilizare rentabilă este hotărîtoare problema colectării, depozitării şi transportului.

Celuloza obţinută din graminee ca şi din foioase se utilizează aproape exclusiv pentru fabricarea celofibrei, în timp ce producţia de fire viscoză se bazează pînă în prezent pe celuloza clasică din conifere. Pentru fire de supercord de viscoză pentru anvelope cu o rezistenţă ridicată şi alte cîteva calităţi speciale, precum şi în sectorul foliilor, se utilizează şi celuloza din linters de bumbac [19].

Totuşi, în prezent se urmăreşte înlăturarea celulozei din linters şi în domeniul cordului, folosind celuloze sulfat cu prehidroliză, care se pot prelucra mai uşor.

Tendinţele industriei de celuloză se îndreaptă azi, spre ameliorarea capacităţii de prelucrare a celulozei ca şi adaptarea ei la fabricarea fiecărui tip de fibre [20].

O altă tendinţă a industriei de celuloză este scăderea preţului de cost, ceea ce se caută să se obţină prin îmbunătăţirea procedeului de fabricaţie ca şi prin studiul posibilităţii de utilizare a materiilor prime mai deplin [21—23]. Este demn de reţinut în legătură cu aceasta, că preţul celulozei reprezintă 1/3 pînă la 1/4 din costurile de producţie ale celofibrei.

La utilizarea de noi materii prime celulozice se pot întîmpina greutăţi considerabile [24] ca de exemplu, cele intervenite la folosirea celulozelor din fag ca şi la o serie de celuloze care nu provin din lemn şi care se pot datora unui conţinut ridicat de silice [25, 27].

Procedee speciale de dezincrustare şi înnobilare contribuie la înlăturarea unor astfel de greutăţi [28, 29].

O posibilitate de fabricare a celulozei cu conţinut ridicat de α-celuloză atît pe baza procedeului sulfit cît şi pe baza procedeului sulfat cu prehidroliza constă în tratarea alcalină la rece, care a găsit în ultimul timp un interes deosebit. Această operaţie poate fi realizată şi în fabricile de viscoză (alcalizare în 2 trepte) dar este efectuată în general în industria

de celuloză. Alte variante interesante rezultă din combinațiile adecvate ale bazelor de dezincrustare, astfel pentru obținerea celulozei din fag, fierberea cu calciu-amoniu oferă cîteva avantaje [30], în special de natură economică. Este interesantă utilizarea procedeului în două trepte cu bisulfit de sodiu pentru fabricarea celulozelor de fag pentru fire de viscoză [31]. În timp ce un procedeu cu o treaptă are randamente sub 34%, randamentul în procedeul amintit este de 36—37%, obținîndu-se conținuturi de α-celuloză pînă la 95%.

Numai gradul de alb al celulozei, care este situat ca ordine de mărime la 85%, este încă nemulțumitor. Avantajele procedeului cu o treaptă cu Na pe primul loc urmate de Mg sau NH_4 ca baze și cu recuperarea chimicalelor situează acest procedeu între procedeele economice de fabricare a celulozelor reactive cu un conținut ridicat de α-celuloză. Cele mai interesante sînt totuși procedeele sulfit cu mai multe trepte, care permit o fabricare rentabilă a celulozelor cu pînă la 96% α-celuloză cu o bună capacitate de filtrare, care în multe proprietăți dau poziția medie între celulozele sulfit condiționate și celulozele sulfat cu prehidroliză [32, 33, 34].

Adaptarea proceselor de fabricație a celulozei cît și a procedeelor de obținere a viscozei la diverse materii prime cere o cunoaștere suficientă a morfologiei și chimiei pereților celulelor vegetale, cunoștințe obținute la chimia lemnului și tehnologia celulozei.

VIII. Proprietățile celulozelor și influența lor asupra procedeului viscoză

VIII.1. Forme de livrare și combinație

Din fabrica de celuloză sau de la albirea lintersului, celuloza chimică ajunge la expediere de cele mai multe ori în baloturi de 200—250 kg greutate, formate din 500—1 000 foi sau din 2 pachete de foi înjumătățite, așezate una lîngă alta.

Lintersul ca și celuloza se livrează uneori în formă de fulgi sau chiar în granule consistente, sau presate în plăci tari canelate și trecute astfel în continuare la prelucrare chimică. Sortimente speciale constituie foile cu caneluri cu 1 sau mai multe adîncituri, care la formatul normal merg paralel cu partea îngustă, iar la formatul pe jumătate paralel cu partea lungă a foii. Celuloza chimică este comercializată după felul materiei prime și după calitate, deci după gradul de înnobilare. Substanțele însoțitoare ale celulozei, insolubile în alcalii [35, 36] sînt formate în general, pe lîngă apă, din celuloză solubilă în alcalii, care a luat naștere prin degradarea hidrolitică și oxidativă din celuloza nesolubilă în cursul ope-

raţiilor de dezincrustare şi albire, precum şi din polioze care se pot desprinde mai mult sau mai puţin uşor din fibre sub acţiunea alcaliilor.

Alte substanţe însoţitoare ale celulozei sînt componente din lemn, care la dezincrustare şi albire n-au fost complet îndepărtate, precum şi urme de lignină şi impurităţi minerale care s-au adăugat în cursul operaţiilor de dezincrustare, albire şi în procesul de spălare din soluţiile de fabricaţie sau din apa industrială.

Ca o caracteristică pentru conţinutul de celuloză insolubilă în alcalii s-a considerat pînă în prezent şi se priveşte şi acum drept corespunzătoare, aşa-numitul conţinut de α-celuloză [37, 38]. Evoluţia conţinutului de α-celuloză în celulozele sulfit pentru fire de mătase viscoză, alături de conţinutul în cenuşă şi gradul de alb, pe o perioadă de 50 ani, este prezentată în tabelul VIII.1.

TABELUL VIII.1

Evoluţia calităţii celulozei sulfit pentru fire de viscoză

	1914	1920	1930	1950	1960	1965
α-celuloză, %	84	85–86	87–89	89–91	89–91	90–92
R_{10}, %	—	—	86–88	88–90	88–90	88–91
R_{18}, %	—	—	88–90	90–92	90–92	91–92
Cenuşă, %	0,4	0,2	0,15	0,88	0,05	0,05
Lignină, %	—	0,25	0,10	0,02	0,01	0,01
Factorul de filtrare	—	10	5	2	1	1
Gradul de alb, %	≈80	≈82	87	90–92	92–95	92–95
Răşini, ceară, grăsime, %	≈1,0	0,60	0,60	0,40	0,20	0,20

Tabelul VIII.2 cuprinde evoluţia calităţii celulozelor pentru cord între 1945 şi 1965.

TABELUL VIII.2

Dezvoltarea calitativă a celulozei pentru reţele cord

	1945	1950	1955	1960	1965
Celuloză sulfit					
R_{10}, %	92,5–94,5	92,5–94,5	94,5–95,4	94,5–94,5	94,5–94,5
R_{18}, %	95,5–97,0	95,5–97,0	96,0–97,0	96,0–97,0	96,0–97,0
Hemiceluloză (rest)	2,5– 3,0	2,5– 3,0	1,2– 1,9	1,2– 1,9	1,2– 1,9
G.P.	750–950	750–950	1 150–1 250	1 150–1 250	1 150–1 250
Celuloză sulfat cu prehidroliză					
R_{10}, %	91,5–92,5	92,0–93,0	95,5–96,0	97,0–97,5	97,5–98,5
R_{18}, %	95,5–96,0	95,5–96,5	97,0–97,2	98,3–98,7	98,7–99,3
Hemiceluloză(rest),%	3,5– 4,0	2,5– 3,5	1,2– 1,5	0,7–1,2	0,8– 1,2
G.P.	450–500	550–650	750–770	750–770	750–850

TABELUL VIII.3

Compoziția celulozelor comerciale pentru industria viscozei (mătase, cord, celofibră)

Procedeul de dezincrustare și felul lemnului	Hidrați de carbon				Substanțe însoțitoare, %		Gradul de polimerizare
	R_{18} %	R_{10} %	Rest hemi – %	Pentozan%	Rășini, ceruri grăsimi %	Subst. minerale %	
Celuloză sulfit							
Molid, normal	91–92,5	87,5–89,0	3,3–3,8	3,0–4,5	0,1–0,3	0,03–0,06	650– 800
Molid, Super I	93–94,5	89,5–90,5	3,0–3,5	2,5–3,0	0,1–0,3	0,03–0,05	650– 860
Molid, Super II	95–96,0	92,0–93,0	3,0–3,5	1,5–2,5	0,1–0,3	0,03–0,05	650– 800
Molid, calitate cord	96,5–99,5	93,0–95,8	0,7–3,5	1,0–2,0	0,02–0,20	0,03–0,05	800–1 200
Molid din Sud	94–97,0	89,5–98,5	1,5–5,0	1,5–2,5	0,05–0,15	0,02–0,05	500–1 250
Fag	93–94,5	87,0–91,0	2,2–5,0	3,0–6,0	0,25–0,35	0,05–0,10	700–1 200
Mesteacăn	92–93,5	88,0–89,5	4,0–5,0	2,5–5,0	0,15–0,25	0,05–0,08	700– 800
Eucalipt	95–96,0	90,5–91,5	4,0–5,0	1,5–4,0	0,25–0,35	0,05–0,08	700– 800
Esență tare	93–95,0	88,0–91,5	4,0–6,0	1,5–3,5	0,10–0,20	0,03–0,06	500– 750
Sulfat cu prehidroliză							
Fag pentru cord	96,0–97,5	94,5–95,5	1,5–2,0	1,0–2,0	0,01–0,03	0,02–0,03	600– 850
Brad pentru celofibră	94,5–97,5	92,0–96,0	1,5–3,5	2,5–3,0	0,01–0,03	0,01–0,03	500– 750
Brad pentru cord	97–99	95,7–97,7	1,3–2,0	1,0–2,2	0,01–0,03	0,01–0,03	700– 800
Arborele de cauciuc	95–99	92–98	1,0–3,0	1,0–2,0	0,03–0,05	0,02–0,03	450–1 000
Celuloză de bumbac							
Linters, normal	99,5–99,8	97,8–99,0	0,8–1,7	0,3–0,6	0,03–0,05	0,02–0,03	660– 700
Linters, superior	99,5–99,8	98,8–99,5	0,3–0,7	0,6–1,0	0,03–0,05	0,02–0,03	1 800–2 200

Conținutul de pentozan este calculat din % de furfurol cu ajutorul factorului empiric 1,58 (factor teoretic = 1,375).

De la începerea producției de celofibră (1935) s-au fabricat în paralel o mare varietate de sorturi de celuloze a căror compoziție este redată în tabelul VIII.3.

În locul conținutului de α-celuloză indicată în tabelele VIII.2 și VIII.3 s-a preconizat o nouă caracteristică definită ca rezistența celulozei față de leșia de mercerizare de 10 și 18% NaOH, care caracterizează cantitativ și calitativ o celuloză chimică (R_{18}, R_{10}). La acestea valorile R_{18} sînt mai ridicate, iar valorile R_{10} ceva mai joase decît valorile corespondente de α-celuloză. Conținutul de hemiceluloze al celulozei chimice corespunzătoare ne calculează în acest caz ca diferența între R_{18} și R_{10} *și* arată cîtă hemiceluloză a rămas în alcaliceluloză, după alcalinizare [39, 40].

VIII.2. Morfologia fibrelor de celuloză

Caracteristicile celulozei prezentate în tabelul VIII.3 ne dau o serie de relații despre compoziția celofibrei din comerț, deși aceste date sînt insuficiente pentru a stabili dacă o celuloză este aptă pentru obținerea viscozei.

Valorile medii nu pot de exemplu indica nimic despre deosebirile dintre fibrele din aceeași celuloză, așa cum provin din lemn, unde fiecare element de construcție își are funcțiunile sale individuale : traheide și celule de raze medulare la conifere, fibre liberiforme trahee (vase), celule parechim și raze celulare de măduvă la foioase. În afară de aceasta, poziția în trunchiul lemnului condiționează și alte diferențieri, ca de exemplu : celulele fibrelor de același fel în splint sau în lemnul din miezul bușteanului, în lemnul de primăvară sau de toamnă tîrzie, în lemnul tras sau presat, în trunchiul neted sau ondulat, lignificări și rezinificări diferite și care sînt diferit accesibile pentru componentele de reacție. Aceste diversități sînt, ce-i drept, echilibrate în mare măsură prin procesul de fierbere, prin sortarea celofibrei și prin albire, dar totuși ele mai există și condiționează o comportare diferențiată la reacțiile chimice.

Într-o celuloză bine sortată din lemn de conifere, din molid european sau american și diferite sorturi de brazi, se găsesc în special traheide și numai într-o măsură mai mică celule medulare, care conțin adesea incluziuni de rășină.

Fibrele de celuloză de brad se deosebesc puțin de acele de molid, deoarece celulozele din brad nordic și din specii de pin nu se pot fabrica după procedeul cu sulfit de calciu. În ultimul timp acestea se obțin prin fierbere după procedeul cu bisulfit de sodiu. Celulozele de foioase sînt diferențiate structural de cele de conifere, predominînd trahee late caracteristice.

În Europa centrală celuloza sulfit de fag (Fagus Silvatica — fagul roșu) cu fibrele de lemn cu pereții groși, îndeosebi la vîrfuri, este cea mai ief-

tină celuloză pentru viscoză, iar în Scandinavia celuloza sulfit de mesteacăn (Betula albă — mesteacăn alb) cu fibrele de lemn tînăr în parte cu pereți subțiri.

Celulozele din lemn de plop conțin vase late cu picățele mari așezate unul lîngă altul, în rînduri scurte. Celulozele sînt cu pereții potrivit de subțiri și adesea sînt tivite într-o parte des punctată. Numai cercetări microscopice amănunțite pot identifica celuloza din Gunmwood (Nyssa silvatica, Black Gum, Wassertupelo), același lucru este valabil și pentru celuloza din eucalipt, din care sînt cunoscute circa 200 de sortimente.

Față de aceasta, celulozele din paie sînt alcătuite foarte variat, cu celule epidermice cu peretele dințat, relativ ușor de recunoscut, stuful italian Arundo Donax mai arată și îngroșări spiralice în perete.

Dacă diferențierilor morfologice ale lemnului și fibrelor mai adăugăm încă diferențe în procesul de dezincrustare și albire, se pot aprecia cît de mult pot fi influențate însușirile moleculare ale celulozei atît de construcția supramoleculară, cît și prin morfologia fibrelor.

VIII.3. Capacitatea de reacție a celulozei pentru viscoze

Purtătorii de reacții la formarea viscozei sînt cele trei grupe hidroxil (—OH) ale inelului glucopiranozic. Dacă macromoleculele de celuloză liniare s-ar putea obține sintetic în orice lungime, alcalinizate în suspensie și xantogenate, atunci xantogenatul rezultat s-ar prezenta sub forma sării de sodiu a unui triester al trialcoolului celulozic cu acid tiocarbonic și nu ar apărea greutăți în prelucrare.

Procesul tehnic practic pleacă de la fibra de celuloză naturală cu suprastructura ei complexă și substanțele însoțitoare inevitabile, care niciodată nu ajung la treapta de triester și, în general, nici măcar la treapta monoester complet. După cum arată practica industrială este suficientă doar o esterificare la fiecare a cincea, a șasea grupă hidroxilică a celulozei pentru a se atinge scopul și anume de a trece celuloza într-o soluție fără fibre din care se pot forma fibre de hidrat celuloză. Dar pînă și acest grad redus de esterificare și solubilitate nu se realizează la toate fibrele de celuloză ale unei celuloze, datorită unor particularități morfologice ale acesteia și este suficient ca două sau trei dintr-o mie de fibre, mai exact două sau trei miimi din cantitatea totală de celuloză, să fie insuficient solubilizate pentru ca viscoza să fie nefiltrabilă din punct de vedere tehnic.

Însușirea de bază a unei celuloze pentru industria viscozei trebuie deci să fie de a asigura în condiții economice viscoze de o filtrabilitate tehnică corespunzătoare. Aceasta este influențată de mai mulți factori și anume de viscozitatea insuficientă a fibrelor singulare, de insuficienta

alcalinizare a celulozei în formă de foi, de insuficienta xantogenare a alcalicelulozei, de prezența dar și de absența anumitor substanțe însoțitoare ale celulozei.

Pînă și viscozele cu cea mai bună filtrabilitate pot conține după filtrare, celuloză însoțită de componente care influențează nefavorabil procesul filării. Se pot forma între altele în interiorul duzei, în orificiile ca și pe pereți, sedimente și se pot ivi întreruperi ale firului filat. Acestea sînt situații neplăcute care se ivesc la schimbarea celulozei fără vreo modificare a condițiilor tehnice de fabricare a viscozei și dispar de la sine. Aceste dificultăți pot fi atribuite schimbărilor în cantitatea și compoziția conținutului de cenușă sau conținutului de rășină, ceruri și grăsimi al celulozei sau schimbării unui agent auxiliar. Pe lîngă aceste însușiri de bază ale celulozei chimice pentru viscoze (de a forma viscoze cu filabilitate bună) mai sînt și alte însușiri însemnate care determină calitatea produselor de viscoză. După felul acestor produse, trebuie să se schimbe însușirile celulozei, acesta va fi exemplificat mai jos pentru cazul firelor textile de mătase viscoză și firelor tehnice. Mătasea textilă și celofibră pe lîngă condiția economică a unui randament cît mai mare, care în esență se obține printr-o solubilitate cît se poate de mică în leșia de alcalizare a celulozelor, este și dorința de a obține produse finite foarte albe, care să necesite o albire cît mai redusă. Pentru obținerea unor produse de calitate superioară este necesară menținerea unei uniformități cît mai mari a viscozității viscozei care se obține printr-o constantă cît mai mare a gradului de polimerizare a celulozei, a vitezei de degradare la prematurație, precum și a conținutului de celuloză rezistentă la alcalii.

La celulozele desinate pentru fire tehnice, exigența principală constă în conținutul cît se poate de redus în componenți de celuloză degradată și de lanțuri scurte, care pot ajunge în produsul final.

Pe lîngă însușirile celulozei care pot influența favorabil filtrabilitatea viscozei calitatea și cantitatea produselor de celuloză regenerată, celuloza poate avea și proprietăți care ar putea cauza dificultăți în fabricarea viscozei și la prelucrarea ei. Utilajul fabricilor au o influență deosebită în raport cu calitatea celulozei. De exemplu, la alcalinizare prin scufundare și presare, umflarea foii se răsfrînge asupra capacității presei și asupra îndepărtării hemicelulozei. Așa-numita alcalinizare în amestec este puternic influențată de conținutul de fibre scurte al celulozei deoarece acestea pot duce la astupări ale sitei sau la greutăți la regenerarea leșiei. Umflarea mai mult sau mai puțin puternică a fibrelor individuale ale celulozei poate influența la același factor de presare, umiditatea alcalicelulozei și cu aceasta, comportarea la defibrare și la xantogenare. Unele celuloze conțin unii agenți auxiliari care trebuie să servească la îmbunătățirea alcalizării, xantogenării, a procesului de filare, precum și a calității fibrei de viscoză. Se pot adăuga în celuloză substanțe care permit scurtarea timpului de prematurație ca de exemplu diferiți compuși ai unor metale grele.

VIII.4. Însușirile celulozei și filtrarea viscozei

VIII.4.1. *Comportarea fibrelor individuale ale celulozei în procesul chimic de obținere a viscozei*

Prin „viscozare“ se înțeleg toate cele trei reacții separate ale procedeului viscozei :

— trecerea celulozei în alcaliceluloză I ;

— reacția alcalicelulozei redusă la o anumită lungime de lanț cu sulfura de carbon în xantogenat de celuloză ;

— formarea soluției de viscoză din xantogenatul de celuloză.

S-a făcut de curînd observația remarcabilă că rumegușul de lemn obținut prin măcinare se poate transforma ușor în xantogenat de celuloză cu hidroxid de sodiu și sulfură de carbon. Aceasta înseamnă că factorii morfologici ai fibrelor de celuloză din plante au o influență considerabilă asupra desfășurării procesului de viscozare. Așa s-a găsit că în primul rînd, încorporarea fibrelor de celuloză în lamela mijlocie și învelișul ei cu peretele primar și peretele secundar extrem cu structurile lor de plasă și de țesătură, împiedică dizolvarea fibrelor xantogenate.

La fierberea celulozelor chimice sînt îndepărtate total lamela mijlocie și peretele primar. La sortare, legăturile între fibrele încă legate se desfac, iar la albire și spălare alcalină restul de lignină este îndepărtată prin dizolvare cît se poate de mult din pereții secundari externi și pereții desfăcuți.

Anumite fibre, de exemplu acele provenind din noduri și ramuri, care n-au fost prinse decît parțial sau deloc în procesul de fierbere, albire și spălare, rămîn încercuite în întregime sau fragmentar de peretele secundar extern care conține cîteodată lignină și se opune prin aceasta procesului de solubilizare. În special, sînt puțin tratate fibrele din lemn prin procedeul sulfat, dacă nu s-a efectuat și o hidroliză primară înainte de fierberea alcalină, pentru a desface peretele fibrei într-o măsură satisfăcătoare. Ce-i drept, procesul de alcalizare și procesul de prematurație al viscozei poate să desfacă mai departe o parte a acestor structuri de perete însă un anumit rest rămîne mereu și condiționează filtrabilitatea viscozei fabricate din această celuloză. Această însușire a celulozei, respectiv a fibrelor ei individuale de a defini aptitudinea de filtrabilitate a viscozei a fost denumită „viscozibilitatea“ celulozei. Gradul de viscozibilitate depinde și de condițiile de viscozare. Este însă posibil a se diferenția celulozele după această însușire prin efectuarea unor probe comparative cu respectarea exactă a condițiilor. S-au dezvoltat un șir întreg de metode pentru a prinde numeric capacitatea de reacție a fibrelor singulare de celuloză, în cele trei trepte principale de transformare. Metoda cea mai răspîndită este determinarea calității la filtrare a unei viscoze obținute în condiții standard din celuloza cercetată. Proba de celuloză este

scufundată sub formă de foi sau este trecută după o prealabilă desfacere la alcalizarea completă a fibrei individuale în leşia de alcalizare. Metoda de lucru şi aparatura pentru producerea acestor viscoze standard sînt descrise în diferite lucrări [41, 45].

Valoarea deosebită a unei aprecieri a calităţii celulozei bazată pe astfel de încercări este de netăgăduit. Ea permite elaborarea unei scări calitative destul de sigure pentru stabilirea calităţii celulozei pentru viscoză şi permite prin schimbarea condiţiilor standard să se determine influenţa celor trei trepte principale de viscozare. Efectuarea încercărilor necesită relativ mult timp şi mînă de lucru, utilaje şi materiale în cantităţi destul de mari.

În plus, lăţimea de dispersie a valorilor aflate pentru calitatea de filtrare a viscozei este destul de mare şi întrece cîteodată domeniul de dispersie a factorilor de filtrare găsiţi în fabricaţia la aceeaşi celuloză. Nu este posibil fără consum însemnat de utilaje şi mînă de lucru a se realiza numărul de încercări necesare pentru stabilirea unei valori medii concludente din punct de vedere statistic.

Se înţelege că s-au căutat şi dezvoltat, datorită acestei situaţii de multă vreme metode de laborator, procedee de lucru analitice pentru cifrele caracteristice ale capacităţii de reacţie a fibrelor individuale de celuloză.

Menţionăm în acest sens, următoarele metode : măsurarea comportării la alcalizare, la xantogenare şi la formarea viscozei ; determinarea valorii reziduului de filtrare a reactivităţii [37, 46].

Este deosebit de important că prin aceste metode se poate determina capacitatea de reacţie la cele trei trepte principale ale viscozării (alcalizare, xantogenare-solubilizare) într-un şir întreg de încercări paralele. Ideea de bază a acestei metode urmăreşte conducerea condiţiilor de reacţie pînă la obţinerea unei cantităţi de reziduu de celuloză sesizabilă gravimetric. Apoi se aplică teoria, adesea confirmată, ca de exemplu la două celuloze diferite, cantitatea de reziduu de celuloză determinată prin metodele de laborator (10—50% din celuloza întrebuinţată) prezintă proporţie egală ca în viscozele fabricate tehnic (0,03—0,15%) cu respectarea unor condiţii de lucru egale. Este esenţial că pentru treapta de xantogenare să fie aduse alcaliceluloze cu lanţuri de aceeaşi lungime sau pentru simplicare să se folosească o cantitate suficientă de CS_2, pentru completa xantogenare, lucru care s-a dovedit cu totul posibil.

La întrebuinţarea unei asemenea metode, pentru determinarea gradului de viscozare a unei serii de diferite celuloze chimice, s-au obţinut valorile din tabelul VIII.4.

TABELUL VIII.4

Reziduul de viscozare la celuloze chimice cu grad de polimerizare mediu de 750 (adaos de CS_2 de 30%).

Felul celulozei	Sulfat molid	Sulfit fag	Sulfit mesteacăn	Sulfat cu prehidroliză
Reziduul de viscozare	10—25%	28—38%	25—32%	35—55%

VIII.4.2. *Starea foii de celuloză*

Este un fenomen obișnuit în practică că celulozele care se pot prelucra fără nici o greutate într-o anumită fabrică, să poată cauza într-o altă fabrică cele mai mari dificultăți la filtrare. De asemenea se poate întîmpla ca o celuloză verificată ani de zile într-o fabrică să ducă neașteptat la deranjamente mari în stația de filtrare, și acestea apar în special în fabricile cu prese de scufundare.

Cauza a fost adesea recunoscută în starea foii de celuloză. Cele mai dese fenomene care conduc la filtrări necorespunzătoare sînt plutirea foilor de celuloză sau chiar a unor pachete întregi în prese și apariția de pete galbene sticloase în foile de alcaliceluloză stoarsă. Alcalizarea incompletă se datorește faptului că părți din foile de celuloză rămîn neumectate de leșie în presă, și se include aer. Aceste părți de foi în care nu a pătruns leșia de la început, sînt udate abia de părțile învecinate ale altor foi ; în timpul staționării în leșia din presă și nu sînt alcalinizate uniform. În acest timp însă această leșie de scufundare a devenit foarte săracă în NaOH, așa că locul defectului nu primește o udare de leșie capabilă de alcalizare, ci suportă o umflare mai mare, determinată de concentrația scăzută de NaOH, ceea ce face ca partea respectivă a foii să devină mai transparentă, „sticloasă". Colorarea în galben a locurilor defecte ia naștere prin îmbogățirea cu hemiceluloză a leșiei de scufundare secundară în interiorul foii de celuloză. Pentru apariția tendinței de plutire și pătarea în galben pot fi făcute responsabile diferite însușiri ale foii de celuloză. Dintre acestea fac parte îmbibarea foii de celuloză, tensiunile care s-au produs la uscare. La udarea cu leșie de scufundare, foile se pot împrăștia și se formează aglomerări, așa încît leșia care se urcă nu mai udă aceste locuri. Ca rezultat, apare plutirea și colorarea în galben. Metodele care caracterizează această comportare a celulozei și lasă să se prevadă proprietățile ei, sînt determinarea gradului de respingere a scufundării, a uniformității grosimii foilor și de durată de absorbție a picăturilor de leșie. O neuniformitate mare, înnourarea foii care este cauzată la fabricarea celulozei de amestecul insuficient la alimentarea pe mașina de celuloză, mărește tensiunile apărute la uscarea prin calandrare și produce deformări neuniforme. Un timp prea îndelungat de absorbție a picăturilor de leșie indică o uscare excesivă a suprafeței foii care împiedică leșia de alcalizare să pătrundă de pe suprafață spre interiorul foii, lasă însă deschisă pătrunderea prin muchii care conduce la sărăcirea leșiei de scufundare în alcalii.

În unele cazuri este avantajos a nu lăsa leșia de alcalizare să se urce prea încet, căci s-ar putea ca leșia să se urce mai repede în interiorul foii prin sărăcirea de NaOH decît este udată suprafața la aceeași înălțime. O metodă pentru determinarea optimă a vitezei de ascensiune a leșiei în prese de scufundare este metoda cu dungi reper. Pentru determinarea ten-

dinţei de plutire servesc metode aerometrice cu foiţe singulare şi pachete de foiţe, precum şi determinarea punctului de plutire [46].

Timpul de absorbţie al picăturilor de leşie de către foaia de celuloză nu trebuie să fie prea lung, dar nici prea scurt. Ultima situaţie este o dovadă a unei suprafeţe foarte poroase, moale. Foi de celuloză de acest fel înclină la presarea baloţilor, la împîslire cu foi învecinate, aşa că puse în presa de scufundare fără să fie întoarsă îngreunează pătrunderea leşiei ridicate printre foi şi lasă să apară locuri din foi neudate la început care duc la tendinţă de plutire şi la pătarea în galben.

Pentru nivelarea suprafeţei poroase a foii poate servi fixarea foilor de jgheaburi, prin care leşia de scufundare mai puţin împiedicată poate să se urce în sus între foile cu tendinţă la împrăştiere. În ultimul timp s-a dezvoltat un dispozitiv pentru măsurarea adîncimii jgheaburilor.

Pe lîngă această metodă specială pentru a cunoaşte comportarea foii se efectuează măsurătorile cunoscute demult pentru grosimea foii, greutatea pe metru pătrat, greutatea volumetrică, absorbţia cantitativă de leşie, umflarea foii (umflarea foii în grosime). Foi prea groase duc la plutire şi la pătarea în galben, foi prea subţiri prezintă adesea o stabilitate prea mică în presa de scufundare. Greutatea volumetrică mare favorizează transportul şi soliditatea balotului, concomitent cu o absorbţie mai ridicată a leşiei şi o umflare mai pronunţată a foilor groase. Umflarea mai mare a foilor groase necesită camere de scufundare suficient de late, respectiv un număr redus de foi în presă pentru umflarea nestingherită şi necesită adesea durată mai lungă de scufundare şi o presare mai puternică pentru evitarea unui contact cleios.

VIII.4.3. *Componenţii necelulozici ai celulozei*

VIII.4.3.1. Apa

În condiţii normale pentru umiditatea aerului şi temperatură (65% la 22 °C) conţinutul de umezeală al celulozei este de circa 7% şi cel al lintersului de circa 4—5%. Cu acest conţinut de umezeală, celuloza ca atare este expediată şi comercializată cu un conţinut de numai 88%.

Umiditatea unei celuloze este determinată prin uscarea unei mostre reprezentative la 105—110 °C pînă la greutatea constantă. O celuloză uscată în acest fel este considerată ca absolut uscată „atro“ lucru ce nu este chiar exact căci o asemenea atro-celuloză mai leagă încă circa 0,5% (atro-hidrat de celuloză, circa 1% apă) aşa încît este mai exact a se vorbi de „atro“ celuloză uscată la etuvă.

Pentru calitatea de prelucrare a unei celuloze este hotărîtor pe de o parte conţinutul mediu de umiditate, pe de altă parte uniformitatea de la balot la balot, precum şi de la lot la lot. Chiar la o mică schimbare a con-

ținutului uscat, se schimbă și viteza de ridicare a leșiei și devine deosebit de îngrijorătoare apariția de locuri umede, efectul alcalizării fiind periclitat. Nici în procesul alcalizării în amestec la care fibrele singulare vin în contact direct cu leșia nu se poate asigura îndepărtarea suficientă din fibră a leșiei de concentrație intermediară între 10 și 18% NaOH.

VIII.4.3.2. Lignina

În timp ce înainte cu 30—40 de ani au putut fi găsite uneori valori de conținut de lignină de 0,2—0,3% în celuloza pentru viscoză cu ajutorul diferitelor procedee tehnologice, azi sînt de dorit în celuloza chimică, cel mult urme ale acestui component al lemnului. Ele pot fi determinate numai spectrofotometric, cu mari dificultăți datorită variatelor compoziții a ligninei și a lipsei de benzi de absorbție caracteristice. Lignina cu masa sa moleculară joasă nu prea ar deranja desfășurarea viscozării, cel mult ar putea să scadă gradul de alb al produselor finite nealbite ; prezența și cantitatea ei este mai degrabă un criteriu pentru zone de fibre insuficient desfăcute, pentru care metodele de determinare a viscozității dau o explicație limpede.

VIII.4.3.3. Substanțe minerale

În timp ce în trecut, conținutul de cenușă prezent în celulozele chimice avea valori peste 0,1%, astăzi celulozele cu un conținut mai mare de circa 0,05% sînt rare în comerț. Pericolele și dezavantajele pe care le aduc un conținut mai mare de calciu și siliciu în celuloza destinată fibrelor, au devenit generale, așa încît producătorii de celuloză opresc producția de celuloze chimice în timpul inundațiilor sau al topirii zăpezii, perioade în care instalațiile de tratare a apei nu reușesc să îndepărteze din apa fabricii toate impuritățile minerale.

Pe lîngă calciu și siliciu, care pot duce prin legare de celuloză și hemiceluloză la astuparea porilor, deranjînd în special xantogenarea, metalele grele ca fierul, cuprul, manganul ș. a. pot determina influențe catalitice de scurtarea lanțurilor de alcaliceluloză, la prematurație, prin reacții oxidative nedorite [47]. Este deci necesar un control al substanțelor minerale de celuloză.

VIII.4.3.4. Rășini, ceruri și grăsimi

O influență surprinzător de mare la fabricarea viscozei, la filare și chiar asupra produsului final, exercită conținutul celulozei în substanțe care pot fi extrase. Oricît ar fi de dorită absența unor astfel de componenți de rășină, ceruri și grăsimi în viscoză, deoarece au ca efect turbiditatea

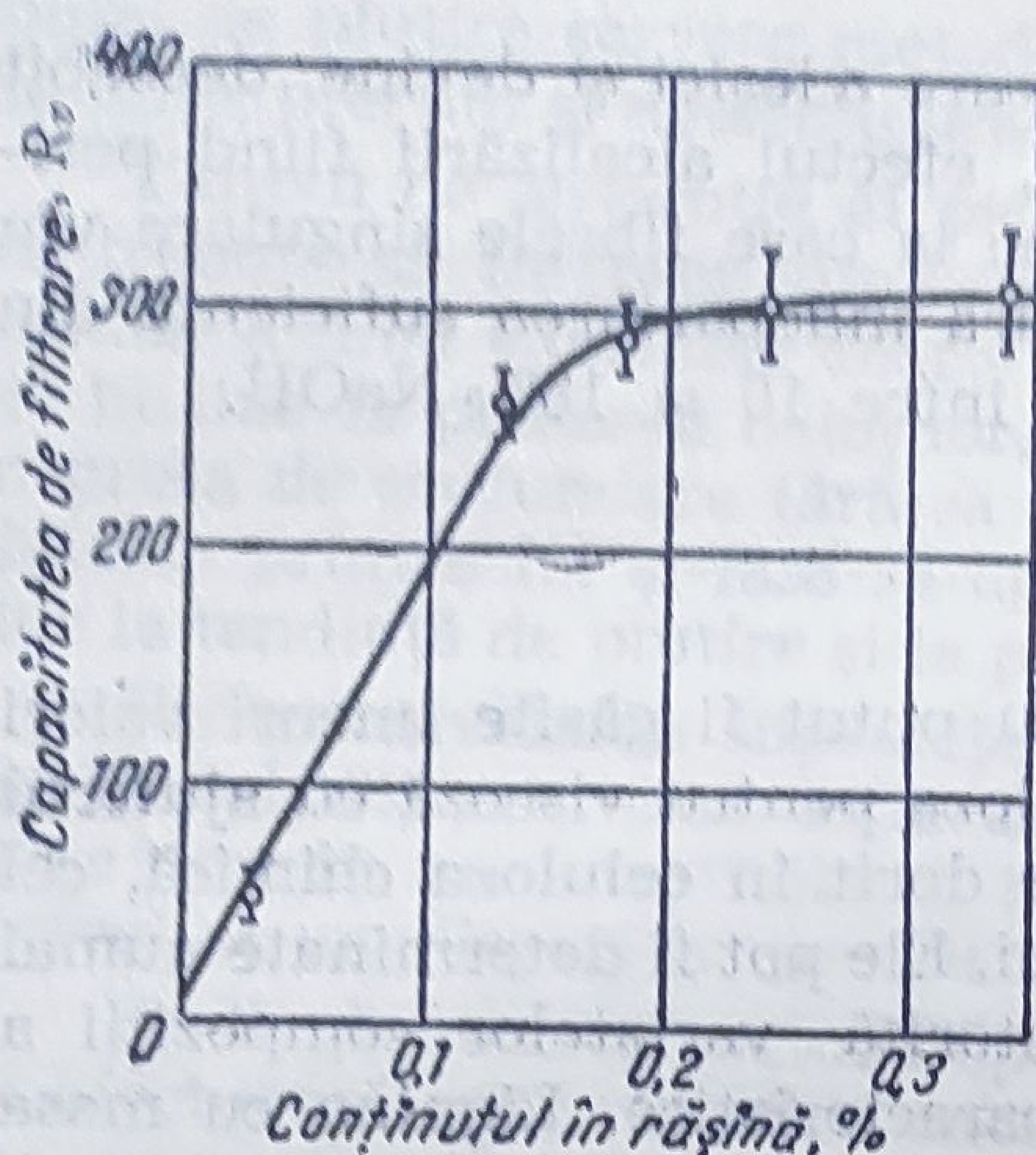


Fig. VIII.1. Influența conținutului de rășină a unei celuloze de molid asupra capacității de filtrare a viscozei (după Treiber).

soluției și dau fibrei și firului o nuanță ușor galbenă, totuși s-a constatat și utilitatea acestor componenți, deoarece întotdeauna prin lipsa deplină a acestor însoțitori ai celulozei, suferă capacitatea de xantogenare și legat de aceasta capacitatea de filtrare a viscozei. Acest lucru este valabil în special pentru celuloza sulfit. Fig. VIII.1 prezintă influența conținutului de rășini asupra capacității de filtrare a viscozei. La celulozele sulfat, din care se înlătură substanțele de extracție prin dezincrustare cu alcalii la cald (pînă la 0,02—0,05%), există o cantitate de rășină remanentă care este repartizată foarte fin în fibre, în cea mai mare parte, datorită saponificării înaintate. Atunci poate să exercite funcția lor, în ciuda cantităților reduse, respectiv la xantogenare, primesc sulfura de carbon și cedează mai departe fire emulsionate, fibrelor de celuloză alcalină. Totuși este frecvent dorită o completare a acestei funcții prin substanțe tensioactive.

Pe lîngă determinarea tuturor substanțelor de extracție cu ajutorul unui amestec de solvenți hidrofili și lipofili (de ex. etanolbenzen), extracția specială cu un solvent lipofil poate duce la diferențieri speciale ale substanțelor de extracție. Identificarea fiecărei părți separate de extras este foarte dificilă, chiar metodele spectroscopice și cromatografice se pot aplica cu cheltuieli importante.

VIII.4.3.5. Hidrații de carbon necelulozici

Conținutul de hidrați de carbon necelulozici, parțial solubili în alcalii, format în principal din pentozani (xilan, araban) și cîțiva hexosani (galactan, glucomanan) poate deranja filtrarea. Ei pot împiedica cu caracterul lor coloid, prin astuparea porilor de acces a fibrelor, atît alcalizarea, cît și xantogenarea, producîndu-se legarea mai rapidă a sulfurii de carbon, datorită hidraților de carbon dizolvați. Influența acestor efecte dăunătoare poate fi prezentată cifric cu ajutorul metodelor pentru determinarea rezistenței la alcalizare și sulfurare, dacă leșia de alcalizare este concentrată în astfel de hemiceluloze (hemiceluloza poate varia atît cantitativ cît și calitativ).

Determinarea pentozanului este relativ simplu de efectuat printr-o disociere hidrolitică cu ajutorul acidului clorhidric sau bromhidric. Pentru o determinare mai precisă a tuturor însoțitorilor de celuloză poliozici se recomandă metode cromatografice.

VIII.5. Influenţa proprietăţilor celulozei asupra procedeului de filare

Cu toate că se atribuie în primul rînd celulozei defecţiunile procedeului de filare, totuşi nu se poate trece cu vederea că pot exista legături foarte strînse şi clare între celuloză şi procedeul de filare.

VIII.5.1. *Răşini, ceruri, grăsimi*

În celuloză sînt conţinute părţile de răşini, ceruri şi grăsimi fie în celulele din raze medulare remanente, (pînă la 15% din substanţa celulei), fie că se fixează strîns la fibrele lemnoase.

În viscoză, datorită plasticităţii şi elasticităţii lor, pot trece prin filtre şi datorită sulfurii de carbon dizolvate ele devin lipicioase chiar înainte de maturarea pentru filare (se pot înlătura de exemplu prin filtru de Kieselgur).

Această stare favorizează o lipire pe pereţii conductelor, pe filtrele de filare şi în filiere şi pe găurile acestora, unde aceste substanţe acţionează ca o substanţă de chit între particulele mai grosiere. Astfel de aglomerare poate duce la îngustări ale orificiilor filierelor şi chiar la astupări parţiale sau totale.

Un conţinut prea ridicat de substanţe extractive solubile în substanţe organice, în celuloză şi cu aceasta în viscoză împiedică o ascensiune suficient de rapidă a bulelor de aer existente în viscoză la dezaerare ca şi o distrugere suficient de rapidă a spumei care se produce la suprafaţa viscozei la dezaerare. Din această cauză pot ajunge părţi de viscoză în procesul de filare, care mai cuprind bule de aer sau resturi de spumă, cu o mare parte de răşină, ceruri şi grăsimi, datorită cărora filamentele individuale ale firului filat slăbesc sau se pot rupe.

VIII.5.2. *Adaos de agenţi auxiliari*

În ultimul timp sînt pe piaţă celuloze, care sînt impregnate cu agenţi activi de suprafaţă. Aceştia servesc la uşurarea alcalizării şi xantogenării, respectiv la uniformizare şi duc astfel la o ameliorare a filtrării viscozei. Ele acţionează avantajos asupra împiedicării înfundării duzelor, deci se comportă parţial la fel ca anumite părţi de substanţe de extracţie, răşini şi grăsimi în celuloză, dar pot avea aceleaşi dezavantaje ca acele cu privire la dezaerare şi descompunerea spumei.

VIII.5.3. *Substanţe minerale*

Impurităţile minerale din celuloză pot duce, din cauza cantităţii lor sau a mărimii particulelor la defectări la filare. Particulele de nisip sau cuarţ, deosebit de periculoase, apar rareori doar la linters şi se stabilesc prin studierea microscopică a cenuşei obţinute prin arderea celulozei uscată la temperaturi joase. Dar, în ciuda dimensiunilor esenţial mai mici ale particulelor, toate impurităţile de silicat, chiar şi după legare la hidraţii de carbon cu conţinut carboxilic printr-o lipire reciprocă cu ajutorul particulelor lipicioase de răşină, ceară şi grăsime, pot conduce în viscoză la depuneri dăunătoare în organele de filare. Corespunzător structurii lor chimice, aceste greutăţi pot apare mai intens la substanţe din lemn de foioase şi mai mult la celulozele din plante anuale şi din cele cu creştere rapidă, decît la celuloze din răşinoase.

VIII.6. Influenţa proprietăţilor celulozei asupra calităţii produselor filate

Calitatea firelor de mătase şi a celofibrei este apreciată în funcţie de domeniul de utilizare prevăzut, din diverse puncte de vedere. Plecînd de la calitatea celulozei, conţinutul de aşa-zisă α-celuloză, şi în special conţinutul de celuloză cu masă moleculară mare şi mică, influenţează caracteristicile textile ale produselor de filare. Ca un exemplu se arată în fig. VIII.2. cum poate influenţa conţinutul unei celuloze bogate în β-celuloză, rezistenţa la rupere a fibrei filate.

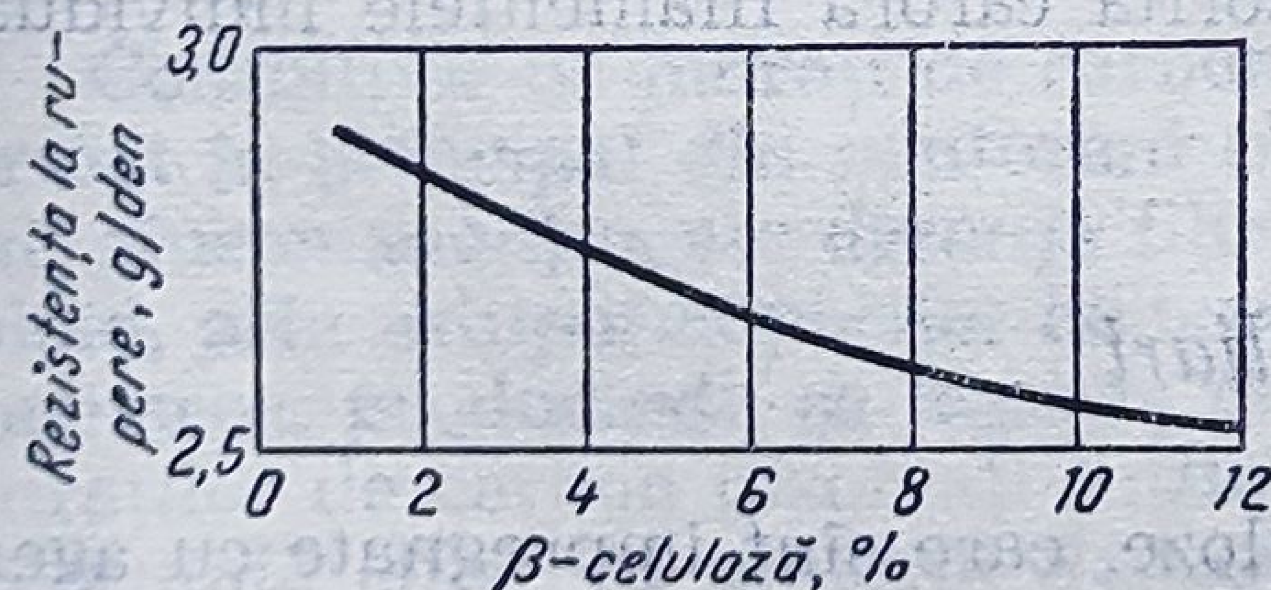


Fig. VIII.2. Influenţa conţinutului în β-celuloză, din celuloză, asupra rezistenţei la rupere a fibrei regenerate (după Bachlott).

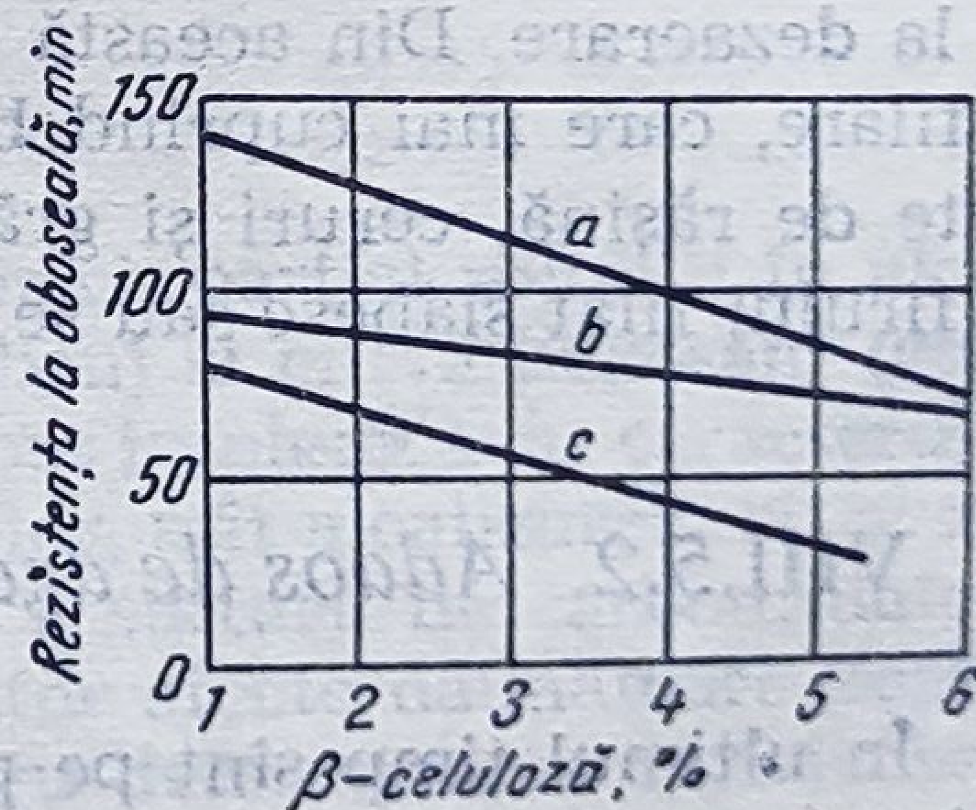


Fig. VIII.3. Influenţa conţinutului în β-celuloză, a unei celuloze, asupra rezistenţei la oboseală a fibrei regenerate:
a — celuloza sulfat din molid prehidrolizată; *b* — celuloza sulfat din arbore de cauciuc prehidrolizată; *c* — celuloză sulfit de molid.

Cercetări în legătură cu influența conținutului de β-celuloză asupra rezistenței la oboseală (indice de obosire al firelor cord de viscoză) au dus la rezultatele prezentate în fig. VIII.3.

Hidrații de carbon cu lanțuri scurte nu acționează dezavantajos numai asupra rezistenței fibrelor filate, ci sînt și purtătorii principali de grupe cromofore (grupe carbonilice și carboxilice) care influențează gradul de alb al fibrelor.

Gradul de alb al fibrelor poate fi influențat de un conținut mai înalt de rășină, ceară și grăsime. Pentru omogenitatea proprietăților textile și în special a celor tinctoriale trebuie să se mențină viscozitatea viscozei cît se poate de constantă. La aceasta se pune condiția ca lungimea lanțului celulozei inițiale, deci a valorii gradului de polimerizare, respectiv indicele de viscozitate limită, să varieze numai într-un interval îngust, și ca toți factorii care influențează viteza de prematurație (fier și alte metale grele, hemiceluloze) să fie menținuți constanți.

VIII.6.1. *Componenții cu grad scăzut de polimerizare din celuloză*

Chiar dacă nu este încă perfect lămurit dacă componenții celulozei cu grad de polimerizare ridicat influențează în bine sau în rău proprietățile fibrelor, există o părere unanimă în ceea ce privește influența negativă a componenților celulozei cu grad de polimerizare scăzut [48, 49].

Pentru cunoașterea cantității de polimeri cu masă moleculară joasă care să ne dea o imagine asupra modului de comportare a celulozei la transformarea în soluții de viscoză se folosesc determinările solubilității în alcali S_5, S_{10}, S_{18} [50] și randamentul în viscoză $R_{21,5}$ [51, 52].

Figura VIII.4 arată variația valorilor R, lăsînd să se vadă cum cresc aceștia pentru părțile rezistente în leșia de concentrații corespunzătoare, paralel cu creșterea conținutului de α-celuloză în materialul fibros.

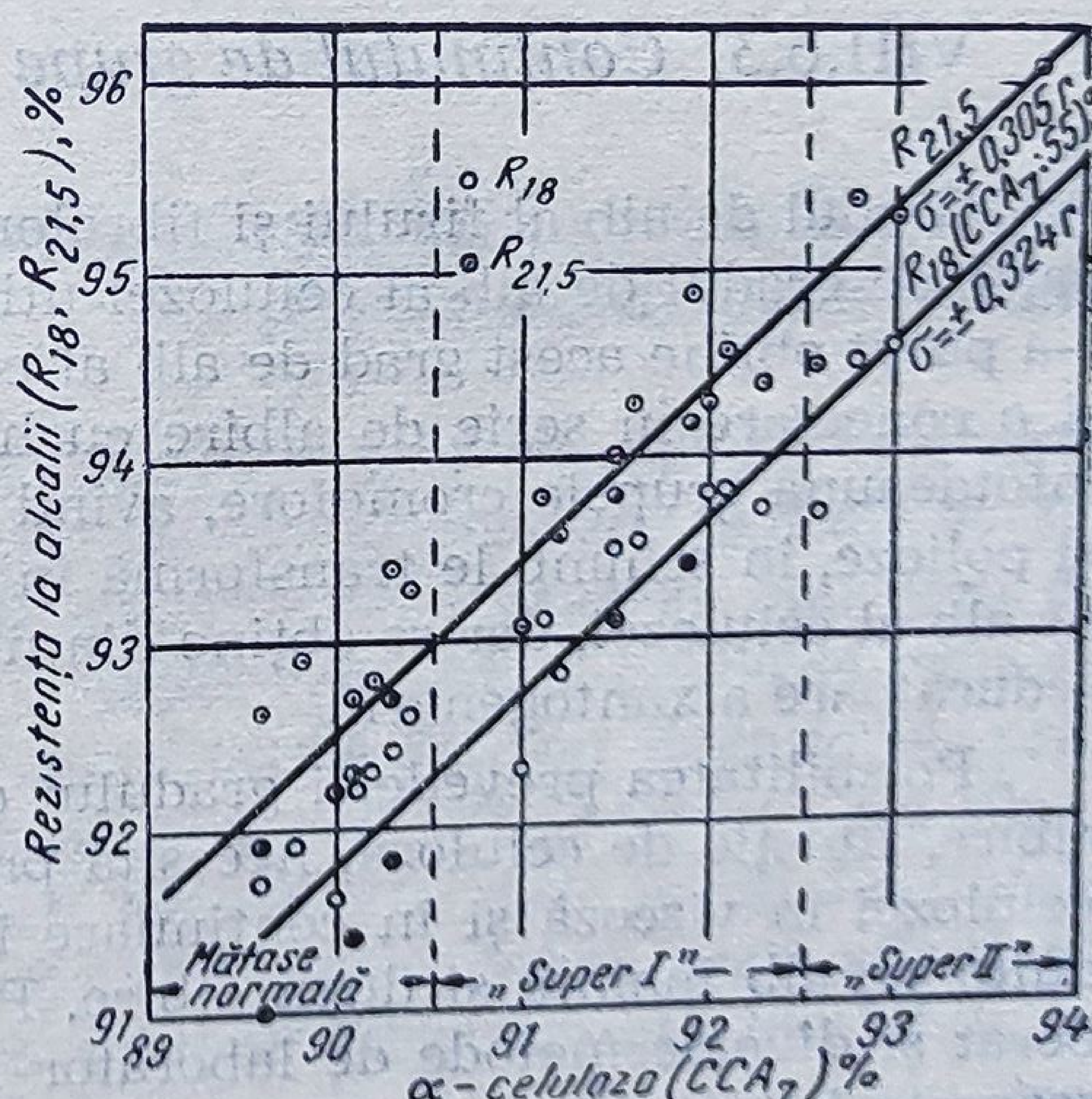


Fig. VIII.4. Valorile R_{18} și $R_{21,5}$ ale celulozei în funcție de conținutul în α-celuloză (după Treiber).

VIII.6.2. *Componenţi cu grad superior de polimerizare din celuloză*

Mai dificilă decît determinarea componenţilor în polimeri inferiori este aceea a polimerilor superiori. În principiu se efectuează astfel încît, celuloza se dizolvă într-un solvent adecvat, se separă din această soluţie prin adaosuri de precipitare într-o dozare adecvată părţii greu sau uşor precipitabile şi se caracterizează după cantitatea procentuală şi după lungimea lanţului. O informare completă asupra cantităţii şi lungimii lanţului polimerilor separaţi din celuloză o dă imaginea unei diagrame a frecvenţei lungimii lanţului. Aceste metode de fracţionare prin precipitare sînt foarte costisitoare ca timp şi muncă. Pentru scopul de faţă ar trebui să fie suficientă determinarea primei fracţii prin delimitarea părţii precipitate la 5% sau 10% din substanţa totală.

Pe lîngă metoda de nitrare obişnuită se utilizează metoda cu cuen; fier-sodiu-acid tartric; cu cadoxen şi chiar metode de xantogenare, pentru determinarea părţilor de polimeri superiori [53, 55].

Dar trebuie să se menţioneze că pentru influenţarea produsului de filtrare, intră mai puţin în consideraţie părţile de polimeri superiori şi inferiori din celuloză şi mai mult acelea care există în alcali celuloza prematurată.

VIII.6.3. *Conţinutul de grupe cromofore*

Gradul de alb al firului şi fibrelor de viscoză depinde în cea mai mare parte de gradul de alb al celulozei utilizate. Dar este important pe ce cale s-a putut obţine acest grad de alb al celulozei. O combinaţie neavantajoasă şi o conectare în serie de albire cu hipoclorit şi clorit, nu poate distruge întotdeauna grupele cromofore, avînd suport celuloza cu polimeri inferiori şi polioze, în schimb le transformă în aşa măsură încît ameliorează gradul de alb al celulozei, dar se obţine din nou caracterul cromofor prin acţiunea reducătoare a xantogenării.

Posibilitatea prevederii gradului de alb a firelor şi fibrelor fără şi cu albire, funcţie de celuloză, necesită prelucrarea tehnică de transformare a celulozei în viscoză şi în continuare în fibre filate, cu determinarea gradului de alb înainte şi după albire. Pe lîngă această cale lungă s-au elaborat şi diverse metode de laborator la care culoarea galbenă prin alcalii serveşte la apreciere, sau se xantogenează uşor celulozele cu menţinerea înaintată a structurii lor de fibre se dezacidulează şi se desulfurizează şi imediat se albeşte, după o metodă standard.

VIII.6.4. *Rășini, ceruri și grăsimi*

Ca suport al grupelor cromofore sînt considerați și componenții particulelor de rășină, ceară și grăsimi, care însoțesc celuloza pînă la fibra regenerată. Cu cît sînt cuprinse într-un număr mai mare în aceasta, și cu cît este mai închisă culoarea lor în funcție de lemn celuloza și de condițiile de uscare, cu atît mai neavantajos se vor manifesta aceste particule asupra gradului de alb al fibrelor regenerate.

VIII.6.5. *Influența uniformității viscozității asupra calității viscozei*

La viscoza filată dependente de omogenitatea viscozității sînt atît datele textile, secțiunile, cît și uniformitatea colorării produselor de filat. Pentru controlul viscozității există un mare număr de metode care lucrează în parte cu soluții cu o concentrație foarte joasă (0,10—0,5%), în parte cu soluții cu concentrație normală (2,5—5%), datele de concentrație referindu-se la celuloza nativă ; aplicîndu-se pentru a determina viscozitatea soluțiilor, fie viscozimetre capilare, fie viscozimetre cu bile. Din valorile de viscozitate se trece la valoarea gradului mediu de polimerizare.

Actualmente se evită frecvent să se calculeze o valoare a GPM din valorile de viscozitate, măsurate cu ajutorul constantelor specifice, folosindu-se viscozitatea intrinsecă.

VIII.7. Componenți și proprietăți ale celulozei care influențează randamentul în fibre filate

După expunerile de pînă acum, nu mai este mult de adăugat la această grupă de proprietăți. Conținutul de umiditate al celulozei trebuie să fie mereu controlat, deoarece determină esențial randamentele. Mai greu de cuprins este conținutul de părți de polimeri inferiori ai celulozei care nu mai contribuie la randament fie că sînt separate în mod intenționat, prin analiză cu leșii de presare pentru ameliorarea calității de viscoză sau fibre, fie că au fost separate în băile de filare, spălare și tratare finală din fibrele proaspăt filate, mult umflate. Prin analiza de laborator se poate afla după metodele existente numai partea de celuloză de substanțe insolubile în leșie de alcalizare, deci în general conținutul de *R* 18. Creșterea sau descreșterea procentuală a acestora dă o indicație bună asupra modificării randamentului care este de așteptat, presupunîndu-se că toate celelalte con-

diţii de viscozitate au rămas aceleaşi. În funcţionarea preselor imersibile, la o umflare mai redusă a grosimii foilor, conţinutul de R_{18} al celulozei alcaline presate la acelaşi grad de presare este situat mai sus decît la o umflare mai mare a grosimii foilor, deoarece hemiceluloza dizolvată prin leşia de imersare joasă trebuie să se împartă pe un volum mai mare al leşiei de presare rămasă în alcaliceluloze, este deci mai săracă în hemiceluloză.

Nu sînt de neglijat pierderile de viscoză care se produc printr-o schimbare mai frecventă a pînzelor filtrante la filtrele prese, datorită defectărilor.

Dar această măsură de funcţionare este condiţionată cu siguranţă prin proprietăţile neavantajoase ale fibrelor fine de celuloză sau a foii de celuloză, deci şi aici celuloza poartă răspunderea pentru astfel de reduceri de randamente.

VIII.8. Alte proprietăţi ale celulozei şi substanţe de adaos, care pot acţiona asupra desfăşurării procesului de viscozitate

Conţinutul în celuloză a aşa-numitelor „fibre zero", deci fibre scurte şi segmente de rupere a fibrelor care pot duce la astupări în instalaţiile de alcalizare în amestec, la sitele de aspiraţie, respectiv presare, şi care sînt în majoritate inofensive în instalaţiile cu prese cu imersie, influenţează desfăşurarea procesului de viscozare.

Pentru determinarea acestui conţinut de fibre zero, pot fi utilizate, în industria de celuloză şi hîrtie, aparatele perfecţionate pentru fracţionarea fibrelor prin delimitarea permeabilităţii prin cea mai fină sită. S-a mai perfecţionat o metodă care stabileşte viteza de presare, respectiv de aspiraţie şi prin care se pot stabili concentraţii de fibre, temperatura de alcalizare, presiunea de presare etc.

În legătură strînsă cu problemele de îndepărtare a leşiei este şi umflarea fibrelor individuale.

O adezivitate ridicată a celulozei alcaline şi a xantatului avantajează formarea crustei în defibrator, ca şi depuneri pe perete şi formarea de aglomerări (bulgări) în aparatura de xantogenare, ceea ce poate duce la filtrări dificile. Stabilirea umflării fibrei individuale se poate obţine sigur numai pe cale microscopică.

Celuloza exercită influenţe complicate dacă în timpul fabricării s-au făcut adaosuri de agenţi auxiliari pentru accelerarea prematuraţiei, pentru uşurarea xantogenării, pentru difuzarea răşinii, pentru procesele de filare. Aceştia sînt compuşi chimici foarte diferiţi, de natură organică sau anorganică, ionică sau neionică, anionactivă sau cationactivă, solubili în alcalii, apă şi în acizi. Sesizarea analitică la o distribuţie omogenă în foaie este foarte dificilă şi poate fi obţinută numai prin cromatografie.

Nu se dispune de metode de control standardizate pentru aceste substanțe auxiliare introduse în celuloză, așa încît trebuie să se elaboreze metode proprii pentru cercetări speciale.

Diversitatea deosebit de mare, în care poate reacționa celuloza la diversele trepte ale procesului tehnologic de viscozare, îngreunează mult conducerea operațiilor. Deoarece este practic imposibil, de a se cerceta fiecare celuloză furnizată în ceea ce privește proprietățile sale și omogenitatea ei, rămîne rezervat, experienței, științei și simțului specialistului, să recunoască proprietățile cele mai esențiale, să le caracterizeze și să elimine greutățile.

IX. Bazele teoretice ale procesului viscoză

IX.1. Structura moleculară a celulozei

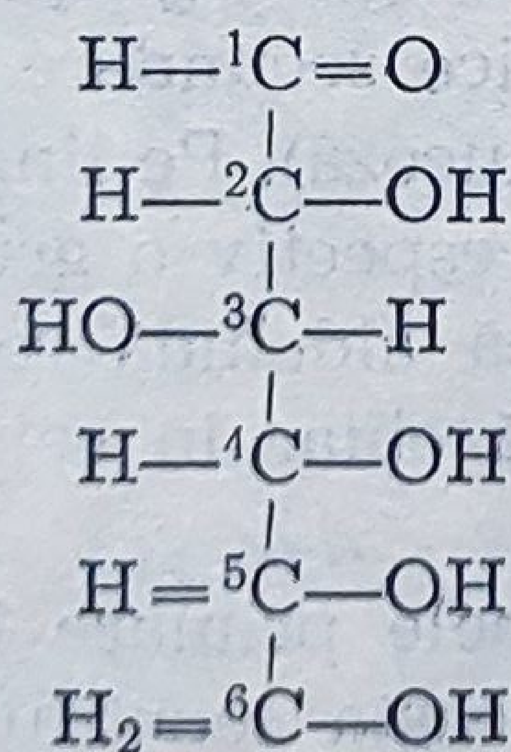
IX.1.1. *Structura chimică a moleculei de celuloză și constituția ei*

Celuloza la hidroliză trece aproape în întregime în glucoză, conform ecuației :

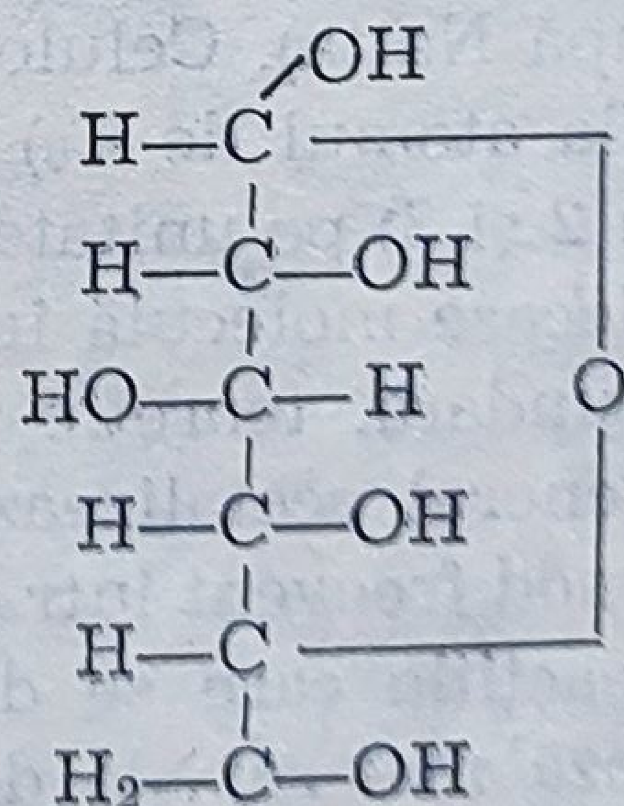


$$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

Glucoza este o aldohexoză în configurația *d*, care se găsește aproape exclusiv ca semiacetal-glucopiranozic, așa cum se poate trage concluzia din lipsa unor reacții aldehidice. În modul de a scrie formula după Fischer i se atribuie următoarele forme :

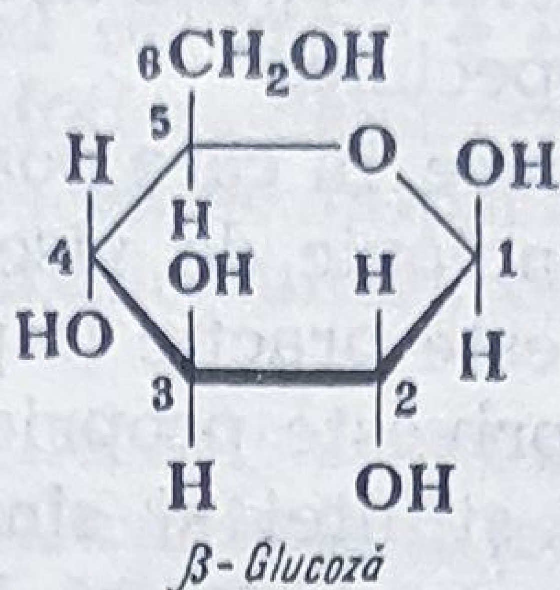


Forma aldehidică *d*-glucoză



Formă semiacetal (glucopiranoză) *d*-α-glucoză

După Haworth glucopiranoza se reprezintă astfel:



β-Glucoză

În forma de semiacetal hidroxilul 1 poate sta în poziţia *cis* sau *trans* faţă de hidroxilul 2. În mod corespunzător se vorbeşte de α sau β glucoză. În soluţie se stabileşte un echilibru în care predomină β glucoză, care se roteşte mai slab, aldehide libere există numai sub formă de urme.

Inelul corespunzător formulării după Haworth este ondulat, fiind posibile în total 2 forme de scaun şi 6 de vane (baie) sub formă de constelaţii libere de tensiune [56]. Din punct de vedere energetic, forma de scaun însemnată cu C_{41} este cea mai avantajoasă, ea existînd în glucoză cristalină ca şi în celuloză.

Glucoza se poate lega mai departe în glucozidă, care este rezistentă, ca şi acetalii la alcalii, dar care hidrolizează prin acizi (aşa-numitele oxiceluloze ce pot fi din contra nerezistente la alcalii). Sînt posibile şi α- şi β glucozide, primele fiind disociate prin fermenţi ai malţului, ultimele prin Emulsion (din sîmburi de migdale). Glucozidul celobioza este 1,4 β glucozido-glucoză şi este obţinut la hidroliza celulozei împreună cu oligozaharide mai superioare, ca celotrioza şi aşa mai departe, pînă la celoheptoze, care se dizolvă greu în apă [57].

Celuloza este constituită din lanţuri liniare, relativ rigide de celobioză, fiecare a doua unitate glucozidică fiind rotită cu 180° (aşezare sindiotactică după Natta). Celuloza este un polialcool, cu cîte o grupă hidroxilă primară (la atomul de C_6) şi două grupe hidroxilice secundare (la atomii de carbon 2 şi 3) pe unitatea de bază (unitate de glucoză). Pe lîngă aceasta, conţine fiecare moleculă încă două grupe finale, respectiv o grupă hidroxilică secundară, teoretic nereductibilă şi o grupă aldehidă reducătoare, care în general acetalizează dar care este oxidată chiar în celuloza normală, în mod frecvent într-o grupă carboxilică.

La reacţiile care se desfăşoară omogen, grupele primare hidroxilice reacţionează mai repede decît cele secundare. Aceasta constituie avantajele reacţiei care se desfăşoară eterogen şi datorită numărului lor mare, toate trei grupele hidroxilice înclină spre o ionizare slabă şi protonii pot fi înlocuiţi cu deuteroni.

IX.1.2. *Grupe finale, grupe străine și locuri libere afînate*

Prin studierea rotirii optice (polarimetrie) s-a constatat că aproape toate legăturile în celuloză sînt de același tip. La același rezultat au condus și cercetările cineticei hidrolizei celulozei ca și studiul cantităților de oligozaharide obținute.

Rezultatele acestor cercetări nu admit legături mai slabe de 0,1—1%. Teoretic, fiecare moleculă are încă o grupă finală reducătoare (semiacetal) și nereducătoare (hidroxil suplimentar),

Nenumărate încercări, care identifică grupele finale reducătoare de ex. prin indice de Cu respectiv indice de Ag, prin reacții de condensare, ca și prin oxidare, și alte reacții nu au dus pînă acum la un rezultat univoc și nici determinarea lungimii de lanț nu este perfectă deoarece cele 3 ipoteze (respectiv că în primul rînd fiecare moleculă cuprinde numai o grupă de semiacetal, în al doilea rînd că grupa de semiacetal produce întreaga capacitate de reducere și în al treilea rînd metoda aplicată nu produce noi grupe finale) sînt insuficient verificate. Totuși, la celuloze de același tip, se obțin cifre relative pentru lungimea lanțului. Identificarea celui de al 4-lea hidroxil prin găsirea tetrametil-glucozei în hidrolizatul celulozei total metilate a fost făcută de către Haworth [58]. Alți autori [59, 60] critică această părere, considerînd că identificarea nu a reușit numai la celulozele atacabile. Celuloza curată conține peste 99% glucoză și compusul β-glucozidic, suma eronată se datorează grupelor finale și grupelor străine. În fond, se pot forma grupe străine și la procesele de descompunere. În timp ce la descompunere hidrolitică se produce din nou o grupă finală reducătoare și nereducătoare, nu același lucru se întîmplă la descompunerea oxidativă. Celuloza naturală conține, așa cum s-a spus și în alte locuri, aproape în permanență grupe carboxilice în cantități mai mici (bumbac) sau mai mari (celuloză) a căror determinare este actualmente subiectul unei cercetări atente [61] și care sînt răspunzătoare și de proprietatea celulozei, de a acționa ca schimbător de ioni.

Conținutul în grupe carbonil a fost de asemeni cercetat [62]. În continuare apar și alte zaharuri (xiloze, manoze, galactoze, acid glucuronic), totuși nu este încă lămurită problema dacă aceste grupe străine sînt efectiv componente ale lanțului molecular. Ipoteza că celuloza din lemn ar fi legată chimic cu lignine este discutată în continuare [63].

Importantă este problema așa-ziselor locuri libere, prin care se înțelege compușii care se disociază mai repede în lanț, la distanțe regulate și care la reacțiile de descompunere duc la apariția de fragmente cu grad de polimerizare diferențiat. În special Schultz și Husemann [64] au cules mult material în legătură cu faptul că apar fragmente cu un grad de polimerizare de aproximativ 450, deoarece aproximativ 0,2% din compuși se disociază

de 1 500—3 000 ori mai repede decît compuşii β-glocuzidici normali. Alţi autori ca Pacsu [65] şi alţii au găsit alte fragmente; alţii din contra, nu găsesc nimic asemănător şi resping cu totul presupunerea locurilor afînate. S-a mai încercat să se lămurească locurile afînate mecanic, morfologic sau ca efect inductiv al substituenţilor electronegativi [66]. După Krässig [67] acestea apar la descompunerea eterogenă, dar nu şi la cea omogenă. Sippel [68] crede că locurile afînate sînt mai întîi condiţionate mecanic, morfologic şi apar ca secundare printr-un eventual atac chimic, conform părerii lui Schultz-Husemann.

Există compuşi labili care se disociază într-un mediu alcalin, probabil că este vorba de grupe carbonil, care fac ca lanţul de celuloză să devină sensibil la alcalii [69].

Philip [70] găseşte la celulozele desincrustate alcalin, compuşi transversali, care sînt stabili la alcalii şi labili la acizi. Jayme [70] vorbeşte aici despre o îmbinare prin punţi de hidrogen.

IX.1.3. *Celuloze modificate, reticulări, polimeri micşti*

Celulozele pot fi supuse unor modificări, pentru a li se ameliora proprietăţile. Astfel de modificări se referă îndeosebi la grupele hidroxilice (cianoetilare, fosforizare, formolizare) şi pot duce şi la reticulare. O reticulare artificială reduce umflarea şi solubilitatea în mod considerabil [71]. Radiaţiile beta pot avea de asemenea un efect de reticulare [72]. Reticulări în celuloza naturală au fost întotdeauna observate, dar niciodată nu au putut fi identificate univoc. De curînd, Sihtola [73] a elaborat noi puncte de vedere pentru o reticulare la anumite oxiceluloze.

O direcţie cu totul nouă este fabricarea de polimerizate de amestec din celuloză şi polimeri superiori sintetici, fiind vorba în majoritate de polimeri grefaţi, la care diagonala de legătură este din celuloză şi lanţurile laterale sînt din diverşi polimeri sintetici [74]. În acest mod se tinde spre o ameliorare a proprietăţilor tehnologice.

IX.1.4. *Mărimea moleculei*

IX.1.4.1. **Gradul de polimerizare**

Este cunoscut în prezent că celuloza şi derivaţii ei prezintă macromolecule, în care sînt legate mai multe mii de resturi de celuloză, sub formă de lanţ şi că numărul resturilor de glucoză determină gradul de polimerizare P.

Celuloza şi derivaţii ei sînt polimeri fiind formaţi din molecule cu aceeaşi compoziţie chimică, dar de mărime diferită (polimer omolog).

Aceasta se prezintă sub forme de curbe de distribuţie ale gradului de polimerizare. La derivaţii celulozici şi gradul de substituţie poate fi neomogen, ceea ce se exprimă printr-o curbă de distribuţie a gradului de substituţie (distribuţie S). În urma polimolecularităţii, masa moleculară a unei probe are în permanenţă a valoare medie.

Deoarece există diverse posibilităţi pentru obţinerea valorii medii, se cunosc şi diverse mase moleculare medii. Dacă se numără fiecare moleculă numai o dată, atunci se obţine media cifrică M_n, respectiv P_n (pentru P_n se scrie şi gradul de polimerizare G M P). Dacă se numără fiecare moleculă de atîtea ori, cît o indică gradul de polimerizare, se obţine media de greutate M_w respectiv P_w.

Cînd predomină molecule mari, se obţine aşa-zisa medie Z—M_z respectiv P_z. Se mai cunoaşte o medie de viscozitate M_v, respectiv P_v. Aceste valori medii sînt definite prin relaţiile :

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i/M_i) ;$$

$$M_w = \sum c_i M_i / \sum c_i ;$$

$$M_z = \sum c_i M_i^2 / \sum c_i M_i ;$$

$$M_v = [\sum c_i M_i^{a+1} / \sum c_i]^{1/a},$$

în care :

$c_i = n_i M_i$ — greutatea concretă a moleculei i ;

n_i — numărul molar al moleculei i ;

a — exponentul în ecuaţia Staudinger-Mark-Houwink.

În timp ce pentru molecule unitare toate valorile medii sînt egale pentru substanţe polimoleculare :

$$M_n < M_v < M_w < M_z.$$

Pentru $a=1$, aşa cum este cazul frecvent la derivaţii de celuloză, media de viscozitate se transformă în media de greutate. Dacă polimolecularitatea corespunde unei aşa-zise „împărţiri probabile", aşa cum există în celuloză, după descompunerea statistică :

$$M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3.$$

La probe executate cu grijă, deosebirile sînt în cel mai bun caz mai mici decît 10%. La celuloze naturale, din contra pot deveni considerabile ($M_n : M_w$ pînă la 1 : 5). Felul valorii medii depinde de metoda de măsurare aplicată pentru determinarea lui P.

O determinare a gradului de polimerizare se poate executa după mai multe metode : din numărul grupurilor finale ; din presiunea osmotică a

soluţiilor ; din echilibrul de sedimentare în ultracentrifugă ; din difuziunea luminii ca şi din difuziunea în unghiul mic Roentghen ; din valorificarea titrărilor precipitatelor ; ca şi a unei distilări izotermice ; din calculul viscozităţii şi valorificarea curbelor de curgere găsite în lucrări speciale [75, 95].

IX.2. Structura supramoleculară a celulozei

IX.2.1. *Structura policristalină*

Toate substanţele cu masa moleculară mare sînt construite din domenii ordonate sau mai puţin ordonate denumite şi domenii cu ordine laterală (lateral order) bună sau mai puţin bună, la care macromoleculele în sine se extind în cadrul mai multor domenii, deci în acelaşi timp pot să aparţină la domenii cu ordonare mai înaltă sau mai joasă. Cauza acestui fenomen sînt acţiunile cu efecte opuse a două tendinţe diferite şi anume tendinţa de cristalizare şi tendinţa de neorientare. Tendinţa de cristalizare a lanţurilor de molecule are ca efect aşezarea elementelor unul lîngă altul îndreptate paralel şi care utilizînd forţele valenţelor secundare formează o ordine asemănătoare cu o reţea cristalină. Această tendinţă este combătută de tendinţa de neorientare a macromoleculelor, care urmăreşte să împiedice îndreptarea lor şi are drept rezultat cristalizarea numai a unor bucăţi relativ scurte ale moleculelor. În ultimul timp Peterlin a fundamentat împiedicarea cristalizării şi prin calcule termodinamice. Acţiunea reunită a celor două proprietăţi, precum şi faptul că extinderea cristalizării, respectiv apropierea a două elemente în curs de cristalizare, începînd de la diferite nuclee de cristalizare în lungul aceloraşi lanţuri de molecule, trebuie să provoace locuri de perturbaţie ireversibile, şi conduc la formarea unei structuri supramoleculare, adică a unei stări de agregare noi, specifică pentru moleculele mari, pentru care coexistenţa inseparabilă a unor domenii mai mult sau mai puţin ordinate, devine o proprietate tipică. În acest mod, vom constata existenţa microcristalelor adică a unei ordine cristalină, care de exemplu provoacă interferenţe cristaline determinate roentghenografic. Aceste domenii denumite şi cristaliţi sau miceli, sînt legate între ele de domenii cu ordinare mai mică, care sînt denumite şi domenii paracristaline neordonate, sau amorfe, şi care la cercetările cu radiaţii X dau o diagramă asemănătoare cu cele ale fluidelor.

Raportul dintre cele două forţe care acţionează în sens opus, determină mărimea cristalizării precum şi dimensiunile cristaliţilor. Deoarece mulţi dintre cristaliţi, într-un mod oarecare sînt înglobaţi într-un mediu neordonat, mai precis împăturite în acest mediu, se va vorbi de o structură policristalină sau microcristalină. Numai diferenţa dintre domeniile cristaline

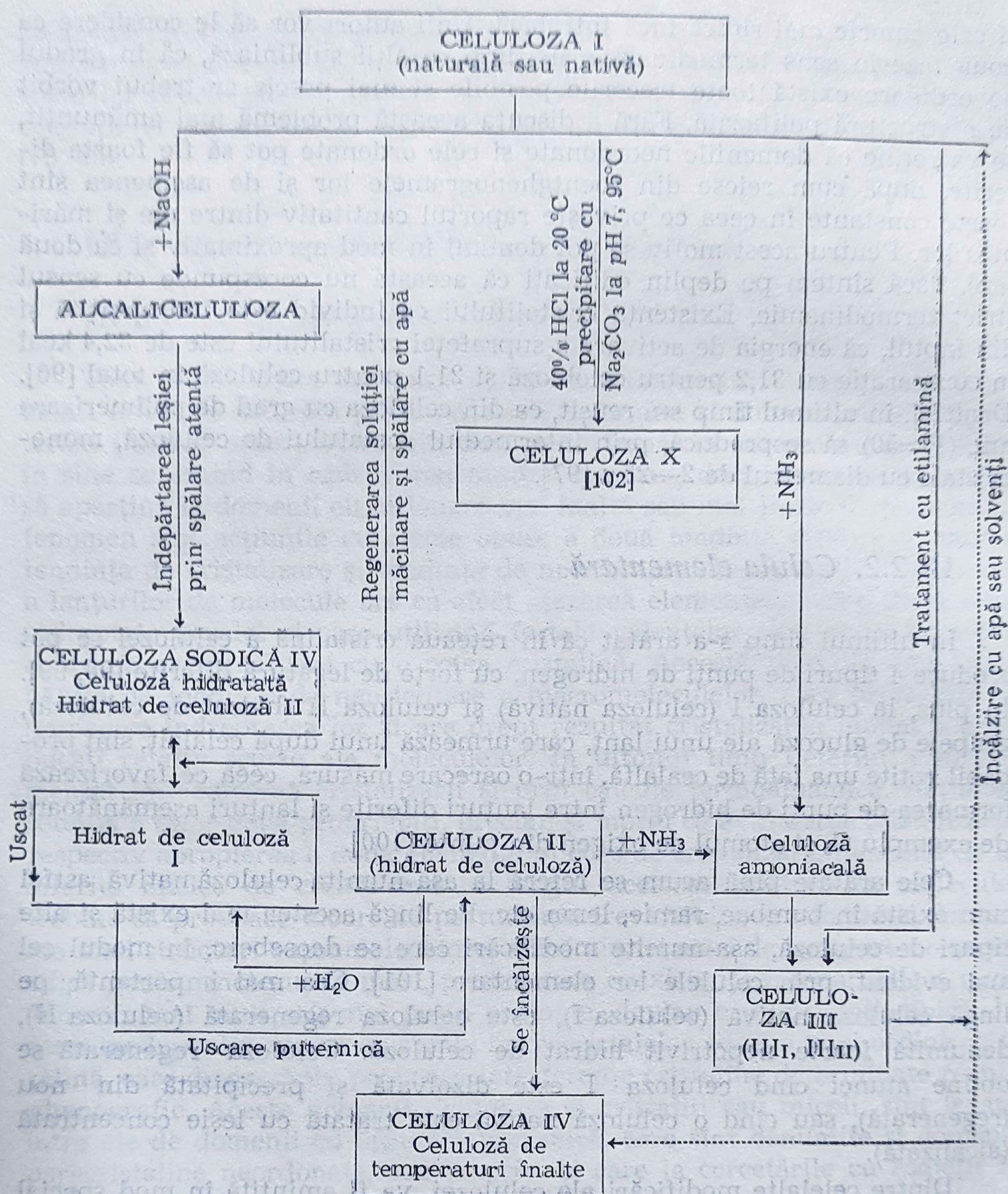
și cele amorfe mai ridică încă întrebări. Unii autori vor să le considere ca două faze în sens termodinamic, în timp ce alții subliniază, că în gradul de ordinare există toate trecerile posibile și mai precis ar trebui vorbit de o structură polifazată. Fără a discuta această problemă mai amănunțit, se va reține că domeniile neordonate și cele ordonate pot să fie foarte diferite, după cum reiese din roentghenogramele lor și de asemenea sînt foarte constante în ceea ce privește raportul cantitativ dintre ele și mărimea lor. Pentru acest motiv se pot denumi în mod aproximativ și ca două faze, dacă sîntem pe deplin edificați că aceasta nu corespunde cu sensul strict termodinamic. Existența cristalitului ca individ este îndreptățită și din faptul, că energia de activare a suprafeței cristalitului este de 32,4 kcal în comparație cu 31,2 pentru celobioză și 21,1 pentru celuloză în total [96]. Dealtfel, în ultimul timp s-a reușit, ca din celuloza cu grad de polimerizare mic ($P \simeq 50$) să se producă, prin intermediul acetatului de celuloză, monocristale cu diametrul de 2—25 μ [97].

IX.2.2. *Celula elementară*

În ultimul timp s-a arătat că în rețeaua cristalină a celulozei se pot produce 4 tipuri de punți de hidrogen, cu forțe de legătură diferite [98, 99]. În plus, la celuloza I (celuloza nativă) și celuloza II (hidrat de celuloză), grupele de glucoză ale unui lanț, care urmează unul după celălalt, sînt probabil rotite una față de cealaltă, într-o oarecare măsură, ceea ce favorizează formarea de punți de hidrogen între lanțuri diferite și lanțuri asemănătoare de exemplu C_3 și atomul de oxigen din punte [100].

Cele arătate pînă acum se referă la așa-numita celuloză nativă, astfel cum există în bumbac, ramie, lemn etc. Pe lîngă acestea mai există și alte tipuri de celuloză, așa-numite modificări care se deosebesc, în modul cel mai evident, prin celulele lor elementare [101]. Cea mai importantă, pe lîngă celuloza nativă (celuloza I), este celuloza regenerată (celuloza II), denumită foarte nepotrivit hidrat de celuloză. Celuloza regenerată se obține atunci cînd celuloza I este dizolvată și precipitată din nou (regenerată), sau cînd o celuloză nativă este tratată cu leșie concentrată (alcalizată).

Dintre celelalte modificări ale celulozei, va fi amintită în mod special celuloza de temperaturi înalte (celuloza IV sau celuloze T) care se formează atunci cînd celuloza este expusă la temperaturi înalte. În ultimul timp, celuloza IV a fost găsită și în fibrele de celuloză regenerată (supercord). Schema care urmează oferă o privire de ansamblu asupra diferitelor modificări ale celulozei și modului cum sînt obținute :



Derivaţii policristalini ai celulozei au fost mai puţin studiaţi în ceea ce priveşte celulele lor elementare [103]. Mai trebuie amintit că tocmai în special alcaliceluloze (celuloza Na şi celuloza -K) au o tendinţă spre cristalizare deosebit de puternică.

Sînt cunoscute reacţii, la care structura celulozei nu se schimbă cu nimic, în afară de faptul că se produce o asemenea reţea lărgită, cu care ocazie proporţiile extinderii depind de necesarul de spaţiu al grupelor pătrunse în interior. În legătură cu cele de mai sus, se presupune că reacţia nu se produce numai în partea amorfă mai reactivă dar cuprinde şi cristaliţii în sine. O astfel de reacţie se produce de exemplu la perxantogenarea alcalicelulozei (pînă la $\gamma \simeq 100$) şi în acest caz se vorbeşte de o reacţie permutoidă a reţelei stratificate [104]. În consecinţă, inelele de glucoză care se suprapun unul peste celălalt cu laturile lor late, şi care bineînţeles mai sînt legate de lanţurile de celuloză, reprezintă acum unităţile de reacţie. Potrivit cu forma lor aceste inele sînt denumite şi corpuri de încălzire. S-a reuşit chiar să se dovedească existenţa acestor lanţuri de celuloză în soluţii foarte concentrate, precum şi în viscoză supramaturată. În tabelul IX.1 sînt reunite o serie de reacţii, de reţele stratificate, la care distanţele succesive între marginile inelare de glucoză sînt lărgite datorită întăririi de substituenţii. Unele exemple sînt date de Raändy [105] care discută şi încastrarea apei în reţeaua de celuloză.

TABELUL IX.1

Reacţiile reţelei stratificate

Legătura	Reacţia	Referinţa bibliografică	Efectul asupra celulei de reţea	Distanţa între planele reţelei [101], în Å
Celuloză I (celuloză nativă)	Creştre	[106]		6,0
Celuloză II (hidrat celuloză)	Mercerizare	[106]	Inele de glucoză rotite, distanţa extinsă	7,4
Celuloză sodică I	Alcalizare	[107]	distanţa mărită	12,2
Xantat de celuloză	Xantogenare	[108]	distanţa mărită	17,8
Xantat de dietil acetamidoceluloză	Tioeterificare	[109]	distanţa mărită	18,5

IX.2.3. *Cristalitul*

Unitatea imediat superioară este cristalitul. Se admite că orientarea lui, este aceea a unui cristal „cu reţeaua perturbată", care nu devine spre margini brusc mai rea, ci numai treptat. În legătură cu aceasta Hosemann vorbeşte de „structuri de reţea cu perturbaţii statistice asemănătoare ale fluidelor" care le denumeşte *paracristale*. Ne putem de asemenea închipui că din cristalitul destul de compact lanţurile de molecule, ies afară ca franjuri şi se reunesc cu cristalitul apropiat (micel cu franjuri după Kratky). Forma şi dimensiunile cristaliţilor a fost studiată foarte mult. Cercetările roentghenografice (măsurarea liniilor, măsurarea unghiului mic de difuzie roentghen) precum observaţiile cu microscopul electronic au lămurit această problemă. În legătură cu acestea s-a acordat o importanţă deosebită

pulberii de miceli, care se obţine printr-o descompunere hidrolitică foarte blîndă a celulozei, cu care ocazie în marea majoritate sînt distruse părţile amorfe, astfel încît la sfîrşit nu mai există decît cristaliţi mai mult sau mai puţin curaţi. De asemenea, gradul de polimerizare al pulberii de miceli corespunde aproximativ cu lungimea cristaliţilor. Astfel actualmente se admite, că cristaliţii celulozei I şi celulozei II au forma unor mici benzi late. Din măsurările cu microscopul electronic pentru raportul axurilor unei secţiuni s-a stabilit 1 : 3 şi anume 100×30 Å [100, 110]. Difuzia sub unghi mic a radiaţiilor X a dat următoarele valori [111] pentru secţiune (lungimile cristaliţilor au fost indicate din alte surse).

Celuloza I	secţiunea 32×93 Å
	lungimea $\lesssim$600 Å (valoarea minimă)
Celuloza II	secţiunea 30×99 Å
	lungimea ~300—400 Å (1 Å$=10^{-10}$ m)

Este remarcabilă suprapunerea dimensiunilor celulozei I cu dimensiunile celulozei II. Însă în acest caz nu există o persistenţă a structurii native, deoarece pentru celuloza II, care a fost regenerată din soluţii foarte diluate şi desigur dispersată molecular, s-a obţinut aceeaşi dimensiune.

După cum se poate trage concluzia din datele literaturii de specialitate, pentru lăţimile liniilor determinate roentghenografic, dimensiunile laterale ale cristaliţilor prezintă variaţii care nu pot fi trecute cu vederea; se poate spune chiar că grosimea cristaliţilor se situează între limitele de 15 şi >150 Å [94]. S-a constatat că cristaliţii cei mai mici există în preparatele de celuloză izolate din pereţii primari, în timp ce în celuloza pereţilor secundari se admite că dliametrul cristaliţilor este de circa $40—140\times10^{-10}$ m.

Lungimea cristaliţilor este şi mai nesigură. Pentru celuloze II se admite $(300—400)10^{-10}$ m în timp ce pentru celuloze I valoarea de $10^{-10}\times600$ m reprezintă un minimum. Cristaliţii diferitelor celuloze se deosebesc în mare măsură şi prin lungimile lor, în literatură fiind indicate valori între 600 şi $3\,000\cdot10^{-10}$ m.

IX.2.4. *Gradul de cristalinitate*

Pentru măsurarea gradului de cristalinitate, adică a procentului de cristaliţi, pot fi utilizate o serie de metode. Cum domeniile cristaline prezintă interferenţe clare de cristale la radiaţiile X, în schimb cele amorfe numai un fel de diagramă asemănătoare cu cele date de lichide, s-a urmărit ca această diferenţă să fie folosită pentru determinarea gradului de cristalizare. Metoda se datorează lui Hermans, Kratky, Kast şi alţii, ultimul din aceşti autori reunind cunoştinţele asupra metodei [112]. Din cantitatea mare de material experimental existent sînt indicate în tabelul IX.2 cîteva valori mai importante. În ultimul timp a devenit importantă şi măsurarea rezo-

nanței magnetismului nuclear în care caz se determină direct partea amorfă. Bineînțeles că toate aceste metode nu oferă rezultate care să corespundă între ele, deoarece fiecare metodă trage în mod diferit limita între domeniile cristaline și cele amorfe, totuși valorile obținute corespund destul de bine între ele.

TABELUL IX.2

Gradele de cristalinitate, determinate roentghenografic la diferite preparate de celuloză

Preparat	Gradul de cristalinitate, %
Bumbac	70
Linters	70
Celuloză înnobilală	70
Celuloză normală	65
β-Celuloză	50–62
Celuloză II	40
Cord viscoză	40
Mătase viscoză supraetirată	39
Celofibră	39
Fibre polinozice Toramomen	38
Fortisan	48
Celofan	40
Fibră regenerată recristalizată	49

Datorită limitelor nesigure nu se poate vorbi de valori absolute. De cele mai multe ori sînt luate ca referință valorile determinate roentghenografic. Tendința spre cristalizare este foarte mare la celuloză datorită structurii ei regulate sindiotactice, rigidității ei și posibilităților mari de legături laterale prin punți de hidrogen, forțelor Van der Waals și forțelor de dispersie și de rezonanță astfel încît în celulozele native constatăm grade de cristalizare pînă la circa 70%, cu ajutorul metodei roentghenografice. Prin mercerizare, gradul de cristalizare scade la circa 50%. Se presupune că creșterea și vîrsta măresc gradul de cristalizare. Celuloza regenerată indică foarte constant un grad de cristalizare de 40% care prin măsuri speciale poate să fie majorat la circa 50%. Dacă celuloza I este măcinată cu moara pendulară, atunci cristalinitatea scade pînă la circa 8%, pentru că dacă se umezește în continuare cu apa, începe să se producă o recristalizare la 40% și anume ca celuloza II (după Hess), dar și celuloza I sau IV [113]. O tratare cu amine alifatice joase reduce cristalinitatea în timp ce hidroliza cu acizi minerali diluați dar și un tratament cu abur fierbinte o majorează. Pasta de lemn este mai puțin cristalină decît celuloza obținută prin metode chimice. Prin albire gradul de cristalizare crește în oarecare măsură, măcinarea industrială îl reduce. Celuloza amorfă poate fi obținută numai printr-un tratament special [114].

Condițiile de regenerare exercită o anumită influență. La un filament de viscoză coagulat spontan s-a constatat un grad de cristalizare de 58%. Prin etirare în stare coagulată, nedescompusă, s-a putut ajunge de asemenea pînă la 53%. În schimb concentrația de celuloză în viscoză nu are nici o influență [115]. La celulozele cu incluzii deosebit de reactive denumite astfel după Staudinger respectiv celulozele decuplate după Rebek sau celulozele gonflate cu aer după Hermans-Kratky punțile de hidrogen laterale sînt eliminate în mare măsură dar totuși roentghenograma lor este neschimbată [116]. La aceste celuloze cristalinitatea poate să scadă în mică măsură de exemplu de la 70% la 63% [117].

IX.2.5. *Orientarea*

Atunci cînd cristalizează mai multe macromolecule cristaliţii vor lua indiferent ce poziţii în spaţiu, adică nici o direcţie nu va fi preferată. Din punct de vedere roentghenografic un asemenea sistem corespunde cu o pulbere de cristal şi oferă exact ca aceasta, o diagramă de pulbere, adică inele concentrice a căror distanţă de la centrul unghiului de deviere, potrivit cu relaţia lui Bragg, corespunde cu distanţa dintre planele unei reţele. Un asemenea aspect constatăm de exemplu la o celuloză care a fost regenerată fără exercitarea de forţă, în acest caz cristaliţii sînt complet neorientaţi. O anumită „ordine în domenii mici" (Kratky) trebuie totuşi să existe şi în acest caz [118]. Dacă acum o asemenea fibră neorientată este etirată prin tracţiune, cristaliţii vor fi îndreptaţi şi se orientează cu axurile lor longitudinale în direcţia de alungire. Astfel ei sînt orientaţi, adică fac cu axul de alungire, care în cazul fibrei se suprapune cu axul fibrei în medie un unghi mic, unghiul ideal, zero, nu este obţinut niciodată. În roentghenograme acestea devin vizibile datorită faptului că cercurile concentrice se retractă în segmenţi de cerc sau seceri, a căror lăţime este o măsură pentru gradul de orientare.

Deoarece pe măsură ce creşte orientarea, se măreşte densitatea şi hidrofobia, dar în special rezistenţa fibrei, în timp ce scade alungirea, actualmente se utilizează în cea mai mare măsură etirarea, în cazuri speciale pînă la 150%, pentru ca la procesul de filat tehnic să se obţină proprietăţile textile dorite.

Pentru determinarea orientării sînt utilizate în primul rînd metodele bazate pe radiaţiile X, precum şi cercetarea optică a birefringenţei.

Celuloza este birefringentă pozitiv (birefringenţă a vergelelor şi birefringenţa proprie a cristaliţilor). Deoarece se cunosc cei doi indici de refracţie ai cristaliţilor ($n_y = 1,618$, $n_w = 1,543$) cu ajutorul microscopului cu polarizaţie se poate determina şi unghiul de extracţie al orientării. Pentru birefringenţa celulozei, $n_y - n_w$, sînt indicate în medie următoarele valori : celuloză I = 0,071, celuloză II = 0,054, la celuloze II valoarea creşte de la 0,023 la etirare 0, la 0,045 la etirare 120%. Deoarece cristalitul de celuloză are forma unei benzi plate, va fi posibilă şi o orientare în planul benzii (A_0 pentru celuloza II, A_1 pentru celuloza I). O asemenea orientare mai înaltă se poate obţine de exemplu prin vălţuirea filmelor de celuloză, laturile plate ale cristaliţilor se dispun atunci în planul cilindrilor, preparatele de celuloză cu orientare mai înaltă au jucat un rol important la determinarea celulei elementare de celuloză. Trebuie remarcat însă, că chiar în cursul etirării se produce adesea o complicaţie, datorită formei de bandă a cristaliţilor în sensul că latura plată este rotită mai repede în direcţia de alungire decît axurile longitudinale, ceea ce provoacă „efectul de foiţă" dăunător din punct de vedere textil.

La fibrele regenerate orientarea axelor longitudinale poate fi reglată prin etirare, urmărită exact prin măsurări roentghenografice şi corelată cantitativ cu etirarea. La celofan planul A_0 (=foiţă), de cele mai multe ori este paralel cu suprafaţa. Mai trebuie observat că şi contracţia la uscare provoacă o orientare şi anume planurile A_0 se situează perpendicular pe direcţia de contracţie. În caz că o structură se contractă în două direcţii, atunci axele longitudinale se vor situa în direcţia a treia, în care nu se produce o contracţie, la fel ca şi cum ar fi avut loc o etirare în această direcţie [118, 119].

La celulozele native condiţiile sînt asemănătoare, deoarece şi în acest caz cristalitul are forma unei mici benzi. Celulozele naturale din fibre, datorită creşterii sînt totdeauna orientate puternic (axe longitudinale). Filmele naturale de celuloză cum sînt celuloza de bacterii sau de tunicate, pot fi orientate prin etirare. În pereţii celulelor algelor, precum şi în celuloza bacteriilor şi tunicatelor se constată o orientare mai înaltă, planurile A_1 deci părţile plate ale cristaliţilor sînt totdeauna paralele faţă de peretele celulei, respectiv suprafaţa filmului [120]. În tabelul IX.3 sînt reunite unele date referitoare la orientarea celulozelor [103]. El poate de asemenea oferi o explicaţie a factorului de orientare f_r.

TABELUL IX.3

Orientarea unor celuloze (după Kartky)

Celuloză	f_r determinat prin raze X	$n_y - n_\omega$ calculat din birefringenţă
Mătase viscoză	—	0,023
Mătase viscoză etirată 10%	0,78	—
Mătase viscoză etirată 80%	0,89	—
Mătase viscoză etirată 120%	0,91	0,045
Mătase cuproamoniacală	0,86	—

IX.2.6. *Perioade lungi, fibre model*

Hess şi Kiessig au descoperit la fibrele sintetice, la meridian, reflexe roentghen sub unghiuri mici, care corespund cu perioade foarte lungi. Constatări identice cu cele făcute la celuloză, au fost obţinute mai întîi cu microscopul electronic [122], şi anume perioade de (500—800) 10^{-10} m şi (100—200) 10^{-10} m pentru celuloza regenerată şi 300×10^{-10} m pînă la 500×10^{-10} m pentru celuloza nativă. Ulterior asemenea perioade au fost dovedite de Kiessig şi roentghenografic la celuloza regenerată, în mod deosebit de evident după încălzire în stare umedă, sau hidroliză parţială. Au rezultat valori de (100÷200) 10^{-10} m. Aceasta corespunde cu perioadele mai mici observate cu microscopul electronic, în timp ce perioadele mai mari n-au putut fi constatate roentghenografic. Alţi cercetători au obţinut rezultate asemănătoare. La celulozele native nu au putut fi constatate încă roentghenografic perioade lungi. Originea acestor perioade lungi nu este complet clară [121]. Hess şi Kiessig consideră că sînt rezultatul periodicităţii cristalin-amorfă. În ultimul timp, se consideră că ele sînt provocate

la fibrele sintetice de o încreţire a moleculelor (astfel încît înălţimea ondulaţiei să corespundă cu perioada observată) ; Tonnesen şi Ellefsen şi în special Dolmetsch consideră actualmente, că şi la celuloză există o cutare în falduri a lanţurilor de molecule. Hosemann [123] consideră că perioadele sînt rezultatul unei reţele paracristaline, care constă din straturi curbate statistic, iar Peterlin [121] le consideră provocate de inhibiţia termodinamică a cristalizării.

De asemenea, şi la ecuator au fost constatate maxime, care în stare umflată au indicat perioade de (70—110) 10^{-10} m, iar în stare uscată de (45—55) 10^{-10} m. Valorile pentru materialul uscat corespund cu măsurile roentghenografice sub unghi mic.

Perioadele longitudinale mai mici (25 şi 40 Å), care au fost bazate pe observaţiile cu microscopul electronic (Dolmetsch) sau pe valorile limită ale gradului de polimerizare la încercările de distrucţie (Grohn, Bartunek) probabil că sînt prea puţin confirmate experimental.

În orice caz din toate acestea reiese pentru celuloză aspectul unei construcţii regulate, periodice în direcţia longitudinală şi transversală. În direcţialongitudinală succesiunea este cristalin amorfă dar trebuie reţinut, că perioada mare observată la microscopul electronic corespunde în oarecare măsură cu lungimea cristaliţilor de celuloză. În direcţia transversală, periodicitatea se produce prin îmbinarea laolaltă a cristaliţilor în formă de mici benzi. Potrivit cu Hess [122] periodicitatea în direcţia lungimii se extinde şi peste microfibrilele, care constă din mai multe funii de cristaliţi şi care au o lăţime de circa 250 Å (efectul Trommsdorf) astfel încît domeniile amorfe sînt ordonate în forme de strat perpendicular de fibră.

În ultimul timp Ruck [124] a propus un nou model de fibră (modelul cablu) la care, celuloza trece de la exterior spre interior în direcţia unei ordonări continue mai bune, în sensul paracristalelor lui Hoseman. Toate celulozele ar trebui să prezinte aproximativ acelaşi grad de cristalizare circa 40%. Concepţii asemănătoare au prezentat şi alţi autori [125]. De asemenea s-a subliniat, că majoritatea părţii cristaline se găseşte la suprafaţa cristaliţilor, potrivit acestor concepţii nu se produce o reticulare a funiilor de cristaliţi situate una lîngă cealaltă prin lanţuri de celuloză.

IX.2.7. *Elemente constructive mai înalte*

Elementele discutate pînă în prezent şi anume, cristaliţii şi domeniile intermediare amorfe, se reunesc în elemente constructive mai înalte, despre care nu există încă o claritate deplină. Felul îmbinării lor se denumeşte textură, iar la structurile crescute, textură de creştere [103]. În caz că toţi cristaliţii sînt dispuşi cu axul longitudinal paralel faţă de fibră, atunci vom vorbi de o textură de fibră, astfel cum se găseşte în fibrele de celuloză. În caz că în plus sînt fixate şi celelalte — două axe, se ajunge la o orien-

tare mai înaltă, astfel cum de exemplu a fost dovedită la pereții celulelor de alge și după cum se presupune că există la straturile concentrice ale celulozei, din care sînt formate fibrele. În caz că cristaliții sînt răspîndiți neregulat cu cercurile lor longitudinale într-un plan, se vorbește de textură de fibre inelară, care este obținută adesea prin presarea probelor de celuloză neorientată. În caz că într-un plan sînt două axe, se vorbește de o textură de folie care se găsește în unii pereți de celule, precum și în celofan. În caz că cristaliții se rotesc în spirală, sub un anumit unghi, în jurul axului longitudinal, se vorbește de o textură de fibră spirală, care se întîlnește de asemenea deseori la fibre, fiind caracterizată prin unghiul spiralei (unghiul dintre axul longitudinal al cristaliților și axul fibrei). Pentru texture de fibră inelară unghiul spiralei este de 90°, iar pentru texture de fibră 0°.

Panglica de cristaliți denumită și panglica de sticlă sau fibrilă elementară, constă dintr-o serie de domenii cristaline și amorfe asemănătoare cu un lanț de perle. În plus, potrivit cu concepțiile lui Ruck, această serie de domenii, trebuie să fie înfășurată de un strat de coajă, care spre exterior devine tot mai puțin ordonat. Se consideră că se obține astfel o structură destul de rigidă, la care cea mai mică rază de îndoire trebuie să fie de circa 700 Å. Meyer și Van der Wyk sînt de părere că funia de cristaliți se compune numai din molecule filiforme reunite, mai mult sau mai puțin paralele, cu care ocazie gradele de ordonare de diferite calități trec continuu unul într-altul. Treiber ca un compromis între concepțiile existente actualmente, propune un model care reprezintă schematic construcția unei panglici de cristaliți. Trebuie însă atrasă atenția, că prezența unor lanțuri de legătură între funiile de cristaliți învecinate, nu este admisă de toți cercetătorii.

Se indică adesea că diametrul funiei de cristaliți este de 35 Å. Bartunek [126] indică valori de circa 60—80 Å. Pentru lungimea funiei se indică $(2—5)\ 10^{-6}$ m.

Cu toate că la microscopul electronic, după defibrarea celulozei au fost găsite panglici cu aceste dimensiuni, nu este încă dovedit cu siguranță, că funia de cristaliți reprezintă într-adevăr un element structural natural. Există adesea concepția, că imaginea obținută la microscopul electronic care arată structuri de aceste dimensiuni în realitate, nu arată decît produși de descompunere. Totuși Rånby este de părere, că funia de cristaliți cu un diametru pînă la circa $100 \cdot 10^{-10}$ m reprezintă singurul element structural adevărat.

Mai multe funii de cristaliți se reunesc într-o așa-numită microfibră, dar potrivit cu Bartunek, ca treaptă intermediară ar trebui să mai existe încă o așa-numită fibrilă de bază. În ultimul timp se discută și ipoteza că microfibrilele posedă o secțiune în formă de bandă. De asemenea și în ceea ce privește microfibra, discuțiile despre construcția și dimensiunile ei în nici un caz nu sînt terminate, după cum nu există concepții uniforme nici în ceea ce privește modul de denumire al acestor elemente structurale.

Astfel, în ultimul timp s-a emis părerea că microfibrele ar fi identice cu panglica de cristaliţi.

Indicaţiile despre numărul funiilor de cristaliţi, care se reunesc într-o microfibrilă variază în limite largi. În timp ce în genere se vorbeşte de un fascicul de 100 funii de cristaliţi, potrivit cu Mühlethaler [127] microfibrila nu constă decît din circa 40 funii de cristaliţi. În mod corespunzător variază şi indicaţiile despre dimensiunile laterale ale microfibrilelor. Numai Frey-Wyssling şi colaboratori [128] sînt de părere că dimensiunile laterale ale microfibrilelor trebuie să fie relativ unitare, independent de provenienţa lor. Bartunek [129] presupune că microfibrilele au un diametru de $(200 \div 800)\ 10^{-10}$ m, Jayme şi Koburg [130] au constatat la microscopul electronic că lăţimea microfibrilelor este de $(90 \div 210)\ 10^{-10}$ m, la lemnele de foioase şi de $(210 \div 290)\ 10^{-10}$ m la lemnul de conifere. Conform cercetărilor lui Preston precum şi ale lui Jayme, lăţimea microfibrilelor nu depinde numai de plantele din care provin, dar şi de poziţia lor în pereţii celulei. Astfel, Spycher [131] a constatat la pereţii secundari ai lui Phaseolus multiflorus că microfibrilele devin mai late de la exterior spre interiorul peretelui celulei. Celulele de cambiu, în general, prezintă microfibrile mai subţiri, decît celelalte tipuri de celule vegetale.

În legătură cu lungimea microfibrilelor cunoştinţele noastre sînt limitate, Jayme indică pentru lemnul de foioase şi conifere o lungime de peste $(1 \div 2)\ 10^{-6}$ m. La cercetările cu microscopul electronic au rezultat însă valori pînă la 10×10^{-6} m, însă la această metodă capetele microfibrilelor sînt foarte greu de identificat în mod sigur.

Potrivit lui Jayme şi Hunger [132] microfibrilele prezintă de asemenea o tendinţă puternică spre asociere.

După cum funiile de cristaliţi se reunesc în fascicule formînd microfibrile, tot astfel şi microfibrilele se reunesc în unităţi mai mari, care sînt denumite fibrile. Acestea pot fi făcute vizibile, de exemplu după gonflare la microscop, potrivit lui Bartunek [129] diametrul lor este de $(1\,000 - 3\,000) \times 10^{-10}$ m. Aceste fibrile reunite în lamele, construiesc strat după strat celuloza. Totuşi nici în acest caz nu este perfect clar, la fel în cazul fibrilelor, dacă avem de a face cu elemente constructive naturale sau cu o imagine înşelătoare datorită microscopului.

Este de remarcat că aceste fibrile, drept rezultat al unor anumite acţiuni, pot să se descompună sub formă de felii, în aşa-numiţii dermatosomi, cu dimensiuni de $(0{,}25 - 0{,}15) \times 10^{-6}$ m. Grosimea lor $0{,}25 \times 10^{-6}$ m corespunde cu locurile mai slabe, care potrivit lui Bartunek, există în funia de cristaliţi cu această periodicitate şi care dealtfel corespund aproximativ cu locurile slabe ale lui Schultz şi Husemann. La microscopul electronic la elementele fibrilare se observă şi locuri de îndoire (decalări şi suprafeţe de alunecare). Totuşi nu este deloc clar, dacă acestea într-adevăr reprezintă suprafeţe de alunecare ale reţelei celulozei. Ele pot să fie însă şi prilej pentru formarea de locuri slabe [133].

IX.2.8. *Sisteme de spații goale, densitatea și suprafața lor interioară*

Toate elementele structurale mai înalte amintite, datorită construcției lor din elemente mici, posedă sisteme de spații goale în formă de canale și fante, care străbat fibra în direcția longitudinală și transversală. Aceste sisteme de spații goale au cea mai mare importanță pentru capacitatea de reacție a celulozei, deoarece de mărimea lor depinde dacă o moleculă care atacă chimic, poate să ajungă prin difuzie la un loc capabil de reacție. În consecință, spațiile goale determină accesibilitatea celulozei. Ele determină însă și capacitatea lor de eliminare. Prin aceasta se înțelege posibilitatea ca produșii de reacție formați să fie eliminați din celulă și astfel să permită continuarea reacției. Aceste corelații au fost discutate în special de Bartunek [129] care a încercat să obțină o relație între mărimea acestor spații goale și umplerea spațiului de către hidrații leșiilor alcaline.

Din determinările de densitate s-a calculat că în cazul celulozei native, substanța fibrei conține un volum de 3,5% spații goale, la celuloza regenerată au fost constatate valori de 3,6% [134]. Dar din puterea de difuzie a măsurărilor roentghenografice sub unghi mic, se obțin numai valori de 0,78% [121]. Însă această discrepanță poate fi explicată prin faptul, că cu ajutorul metodei roentghen nu se determină decît spațiile goale de dimensiuni coloidale.

De asemenea, s-a încercat să se determine dimensiunile unui sistem de spații goale, în formă de rețea de canale atît roentghenografic, cît și cu microscopul electronic. Potrivit acestor cercetări, fantele dintre funiile de cristaliți sînt de circa $10 \cdot 10^{-10}$ m. Thode, Swanson și Becher [135] apreciază că diametrul lor este de 32 pînă la 44 Å. Între fibrile, canalele ar trebui să fie late de circa 50—130 Å. În domeniile amorfe au fost stabilite fante de circa 2—5 Å. În genere sistemul de spații goale este mai important la celuloza nativă, decît la celulozele regenerate. Totuși din puterea de difracție stabilită roentghenografic, se constată că la celulozele regenerate spațiile goale cu dimensiuni coloidale sînt mai frecvente.

Sistemul de spații goale trebuie făcut responsabil și pentru faptul că la determinarea densității au fost constatate valori diferite, nu numai la fibrele luate separat, dar aceste valori diferă la aceeași fibră, potrivit cu agentul de îmbibare utilizat. Aceasta în genere se explică prin faptul că moleculele lichidelor organice sînt prea mari pentru a putea pătrunde și umple toți porii și canalele fine ale sistemului de spații goale din celuloză, așa cum este posibil la heliu. Potrivit cu dimensiunile sistemului de pori, pot rămîne incluse astfel, cantități mai mici sau mai mari de aer în preparatul de celuloză, ceea ce apoi are drept rezultat valori diferite pentru densitate.

Spre deosebire de apă, heliul este capabil să pătrundă şi să umple complet sistemul de spaţii goale. Totuşi Hermans consideră că heliul nu este adecvat pentru determinări de densitate, deoarece el poate fi considerat ca parţial solubil în celuloză şi deci poate să falsifice valorile densităţii [136].

Densitatea determinată în apă este considerată adesea ca fiind prea mare şi s-a presupus că apa, datorită tensiunii superficiale a celulozei, suferă o compresie în pori.

TABELUL IX.4

Densităţi determinate roentghenografic

Preparatul	Densitatea	Autorul
Celuloză I	1,630	Kiessig
	1,590—1,592	Meyer şi Misch, Hermans
Celuloză II	1,600	Kiessig
	1,607—1,615	Treiber
	1,608	Kast

Roentghenografic, au fost determinate densităţile reunite în tabelul IX.4.

S-a încercat, de asemenea prin metode roentghenografice să se determine în mod separat densitatea domeniilor amorfe din celuloza nativă. Astfel, Steurer a obţinut valori de 1,482—1,489 ; Kast a determinat o densitate de 1,471. Potrivit cu concepţiile dezvoltate în legătură cu domeniile amorfe, densităţile mai joase constatate pentru aceste domenii, devin de înţeles. La fel de uşor de înţeles este observaţia lui Bredée potrivit căruia, densităţile cresc la fibrele de mătase viscoză normală, pe măsură ce se majorează gradul de etirare la filat. Acesta este un rezultat al reunirii mai strînse a cristaliţilor în fibră. La trei grade de etirare diferite, care se măresc succesiv, Bredée a constatat următoarele densităţi : 1,513—1,519—1,522.

Densitatea de $1{,}630 \pm 1\%$ determinată roentghenografic de Kiessig [137], corespunde cu valoarea calculată de Schieffer şi Kropf [138], din distanţa lanţurilor de molecule în cristaliţi. În consecinţă, această valoare poate fi considerată ca „densitatea adevărată" a celulozei, în timp ce celelalte valori indicate trebuie denumite „densităţi aparente". Ele sînt deci, potrivit celor arătate mai sus, dependente de o serie de factori şi anume de procentul total al volumului de spaţii goale conţinut de o fibră, de dimensiunile canalelor şi fantelor care formează sistemul de spaţii goale şi în sfîrşit de natura agentului de îmbibare, care potrivit cu mărimea moleculei lui şi cu capacitatea sa de gonflare, poate să pătrundă în toate, sau numai o parte, din canale şi fante. Astfel devine de înţeles, că valorile densităţii pot să fie influenţate de cantitatea de substanţă cristalină şi amorfă conţinută de fibră şi deci valoarea densităţii permite invers, tragerea de concluzii despre conţinutul de substanţă cristalină al unei fibre. Astfel de calcule au fost executate de exemplu de Tyler şi Wooding [139].

În legătură cu aceasta mai trebuie enunţată noţiunea de „densitate de împachetare" care joacă un rol, în special la descrierea structurii fibrelor

de celuloză regenerată. Această noţiune greu de definit, exprimă întreaga împărţire în domenii cristaline şi amorfe, precum şi dimensiunile lor, pe de o parte şi întregul volum de spaţii goale şi dimensiunile lui, pe de altă parte. Nu este cunoscută încă metoda pentru a determina în oarecare măsură, în special repartiţia mărimilor la sistemul de spaţii goale. Aceasta ar fi însă foarte necesar deoarece în ultimul timp, începe să fie admisă concepţia, că această caracteristică ar putea da indicaţii asupra calităţii unei fibre.

Sistemul de spaţii goale determină în sfîrşit suprafaţa interioară activă a unui preparat de celuloză şi în consecinţă este din nou de cea mai mare importanţă pentru capacitatea de reacţie. Potrivit cercetătorilor lui Grotjahn şi Hess [140], suprafaţa interioară poate să varieze în limite foarte largi, la diferitele preparate de celuloze, aproximativ între 0,3 şi 300 m^2/g. Ultima valoare este o limită, care poate fi apreciată din dimensiunile fibrilelor de bază. Ruck [141], cu ajutorul absorbţiei radiaţiilor X, a constatat valori între 125 şi 302 m^2/g.

La celulozele uscate pentru viscoză au fost determinate pentru suprafaţa interioară valori de 1,2—1,8 m^2/g, prin acţiuni mecanice aceste valori pot fi mărite considerabil. Astfel, la o celuloză după tratarea într-o moară pendulară s-a determinat o suprafaţă interioară de peste 200 m^2/g. Eliminarea apei de către lichide organice hidrofuge, de exemplu butanol, provoacă de asemenea o creştere a suprafeţei interioare, care potrivit lui Gortjahn şi Hess este de 2, pînă la 3 ori, în unele cazuri chiar de 10 ori mai mare. Unele valori pentru suprafaţa internă a diverselor celuloze se dau în tabelul IX.5.

TABELUL IX.5

Suprafaţa interioară a unor celuloze

Celuloza	Suprafaţa interioară m^2/g
Linters de bumbac	1,8
Celuloză	1,3—1,5
Mătase normală	0,6
Mătase filată cu etirare normală	0,3

În schimb, uscarea provoacă o reducere a suprafeţei în special deoarece cu această ocazie se produce o cornificare superficială [142, 144]. În consecinţă, suprauscarea celulozei la fabricile de celuloză, are un efect foarte defavorabil asupra comportării ei la fabricaţia viscozei. Faptul că, la celulozele umede, care nu au fost uscate fiind trecute direct de la fabricarea de celuloză în instalaţia de alcalinizare nu se constată, după cum ar fi de aşteptat, cea mai mare capacitate de reacţie, se datorează probabil, potrivit lui Dörr [145], greutăţilor întîmpinate de difuzia hidroxidului de sodiu în celuloze puternic gonflate şi în fixarea unor stadii intermediare neoptime.

Potrivit cercetărilor lui Ruck [141], mărimea suprafeţei active poate fi determinată în mare măsură şi prin tratamente care au drept rezultat o creştere a părţii cristaline, ca de exemplu gonflarea şi degonflarea repetată.

IX.2.9. *Supratexturile unor celuloze*

După cum se cunoaşte celulele fibrelor celulozice naturale prezintă totdeauna trei elemente principale : peretele primar, peretele secundar, şi spaţiul gol interior, denumit lumen. Principial toate celulele fibrelor sînt construite în mod asemănător adică fibrilele înconjoară lumenul în formă de spirale, cu unghi de creştere mare, formînd lamele. S-a exprimat presupunerea, că aceste lamele ar putea să reprezinte inele zilnice de creştere. Multe lamele formează peretele secundar, care adesea constă din trei straturi şi care la exterior mai este înconjurat încă o dată de fibrile care formează o spirală plată aproximativ în acelaşi mod, asemănător unui cablu înfăşurat cu izolaţie. În special, pentru lamelele de trecere, se presupune existenţa unor spirale încrucişate. Către lumen se găseşte adesea un strat cu striuri, care reprezintă peretele terţiar. Aceste texturi spirale, caracteristice pentru celulele fibrelor şi care, potrivit cu unii autori, se încrucişează între ele la fiecare strat individual, sînt desigur responsabile pentru calităţile deosebite de rezistenţă, ale fibrelor naturale. Asemenea texturi de exemplu produc probabil rezistenţa relativ mare a fibrelor de bumbac la umed. Făcînd abstracţie de unghiul de creştere al fibrelor, dispus în spirală care este valabil şi pentru cristaliţii şi lanţurile de molecule, avem încă puţine cunoştinţe despre modul cum sînt dispuşi cristaliţii în sine. Unii cercetători presupun, că planurile de foiţă se situează tangenţial faţă de axul fibrei şi paralel faţă de peretele celulei [100]. Se cunosc de asemenea puţine amănunte despre modul de formare al acestor texturi de creştere. Dolmetsch [146] vorbeşte în cazul fibrilelor de creştere dirijată la vîrf. Încercările lui Thiele [147] indică calea prin care difuzia în sensuri opuse a polielectroliţilor, poate forma o stare ordonată. În peretele primar, fibrilele sînt în oarecare măsură mascate, în peretele secundar ele sînt paralele, dar aproape „crescute una într-alta". Gradul de polimerizare este probabil în peretele primar de 1 000—2 000 şi cristalinitatea reprezintă la acest perete 40—50%. În peretele secundar celuloza posedă un grad de polimerizare de 3 000—5 000 şi un grad de cristalizare de 70% [129].

Menţionăm că în pereţii celulelor la diferite alge (Valonia, Fucus, Cladophora, Halycistis) cristalele sînt situate cu planurile de forţă paralel faţă de peretele celulei. În plus, cristaliţii a două membrane situate una peste alta, se încrucişează cu axele lor longitudinale, formînd un unghi de 70—80°. În consecinţă, acum există o textură reticulară. Prin orientarea mai înaltă a suprafeţei foilor se asigură o rezistenţă maximă pereţilor celulelor.

Condiţii asemănătoare, în primul rînd în ceea ce priveşte orientarea foiţelor paralel faţă de suprafaţa celulei, se constată şi la tunicate şi la celuloza bacteriilor [103].

La celulozele regenerate supratexturile sînt mult mai simple, deoarece lipsesc aproape toate elementele structurale mai înalte descrise mai sus,

cu toate că după descompunerea celulozei regenerate se constată la microscopul electronic, elemente care corespund oarecum funiilor de cristaliţi (Ränby, Ribi, Frey-Wyssling). În special, la fibrele supraetirate polinozice şi Fortisan se observă elemente fibrilare cu lăţimea de circa 200×10^{-10} m care după hidroliză devin de 50—100 10^{-10} m. Constatări asemănătoare au fost făcute la unele folii. În schimb, la celuloza regenerată neetirată, aproape că nu apar structuri fibrilare [118].

După cum este uşor de înţeles, lipseşte complet şi textura spirală şi nu putem discuta decît poziţia cristaliţilor. Totuşi sistemul de spaţii goale este şi în acest caz important (3,5% din care 0,78% are dimensiuni coloidale).

La folii (celofan) cristaliţii sînt adesea dispuşi cu planurile lor de foiţă, paralel faţă de suprafaţa foliei. În caz că s-a lucrat cu etirare, se constată de asemenea o anumită orientare a axurilor longitudinale în direcţia de etirare [119]. La fibrele regenerate este importantă în primul rînd îndreptarea axurilor longitudinale a cristaliţilor în direcţia de alungire, ceea ce se denumeşte prescurtat orientare. În ultimul timp s-a acordat de asemenea atenţie orientării planului de foiţă (efectul de foiţă) care la o fibră de calitate bună nu trebuie să existe.

Pentru majoritatea fibrelor din celuloză regenerată tip viscoză, este în plus caracteristic, că structura lor nu este unitară în întreaga secţiune, astfel încît din acest punct de vedere există atît diferenţe de densitate, cît şi de orientare. În genere se admite, că densitatea este mai mare la un strat situat înspre periferia fibrei, decît în interiorul fibrei, însă cercetările efectuate în ultimul timp nu confirmă această concepţie. Potrivit cu metode de filat utilizate între stratul exterior şi stratul interior se produce o linie de demarcaţie mai mult sau mai puţin clar conturată. În acest caz se vorbeşte de mantaua (skin) şi sîmburele (core) unei fibre. Acestea pot fi făcute vizibile în mod clar, printre altele cu ajutorul anumitor metode de colorare. În ultimul timp s-a mai vorbit adesea şi de o cuticulă subţire, care închide mantaua fibrei spre exterior şi care nu apare în evidenţă, decît atunci cînd fibra a fost filată într-o baie cu conţinut de zinc. În stratul de manta orientarea elementelor, din care este construită fibra, în direcţia axului fibrei, este mai bună (pînă la 30%) decît în stratul de sîmbure, iar capacitatea de gonflare cu pînă la 40% mai mică. Formarea acestor diferenţe de structură depinde în cea mai mare măsură de condiţiile în care se execută filarea. Fibrele produse după metoda cuproamoniacală şi după metoda de filat în pîlnie, sînt construite în mod diferit. La aceste fibre se constată o omogenitate mult mai mare în întreaga secţiune a fibrei. Spre deosebire de fibrele de viscoză, la fibrele cuproamoniacale în straturile exterioare orientarea este cu circa 5% mai mică decît în interiorul fibrei.

O omogenitate foarte mare în cadrul secţiunii fibrei se constată la unele din tipurile de fibre viscoză moderne ca de exemplu la fibrele polinozice, la tipurile de celofibră pentru covoare filate în băi de coagulare curate, precum şi la tipurile supercord de calitate superioară.

Întrebarea dacă elementele structurale ale fibrelor de celuloză regenerată sînt o expresie a ordonării lor, sau ele nu provin decît de la resturi native incomplet dispersate (persistenţa structurilor native), nu a fost încă lămurită definitiv, în cazul soluţiilor tehnice. Avem totuşi impresia, că majoritatea observaţiilor demne de încredere sînt în favoarea concepţiei, că se produce o dizolvare completă sau aproape completă şi o formare din nou a structurilor în fibre de celuloză regenerată.

IX.3. Influenţa structurii macromoleculare a celulozei asupra modului ei de reacţie

Pentru înţelegerea proceselor tratate în capitolele următoare este oportun să se prezinte cîteva scurte expuneri generale despre modul de reacţie al fibrei de celuloză şi în special despre comportarea acesteia faţă de apă şi aburi.

După cum se cunoaşte, celuloza cuprinde structuri diferite şi anume alături de structuri bine ordonate (cristalite, miceli, sfere ordonate) şi structuri mai puţin ordonate (domenii amorfe). La aceste stări de structuri diferite nu este vorba despre faze strict limitate, fapt pentru care celuloza ar putea fi privită ca un sistem de structură binară, că între cele două cazuri extreme trebuie să se accepte trecerea continuă de la o fază la alta. Celuloza este deci considerată ca un sistem polifazic. Pentru înţelegerea mai uşoară a reacţiilor celulozei se admite considerarea simplificată a unui sistem de două faze.

Se înţelege că cele două faze se comportă în general diferit, are loc deci un fel de reacţie heterogenă. Dacă ambele faze pot lua parte la reacţie, atunci aceasta se desfăşoară diferenţiat deosebindu-se în esenţă prin viteza iniţială, precum şi prin gradul de schimbare al locului. Este de remarcat că reacţiile heterogene joacă în capitolele următoare rolul principial în procesele prezentate.

Se deosebesc mai multe feluri de reacţii care au loc în sistem heterogen, sînt posibile reacţii la care iau parte numai anumite părţi ale celulozei ca de exemplu cele din domeniul amorf. Înseamnă că în acest caz iau parte la reacţie numai anumite locuri, aceste reacţii au loc deci în funcţie de poziţii şi se vorbeşte deci de reacţii „topochimice". Între acestea există un caz excepţional, cînd sînt prinse pe lîngă domeniile amorfe şi suprafaţa cristalitelor, respectiv miceli. Atunci este vorba de o reacţie de suprafaţă micelară, acest fel de reacţie se mai numeşte „heterogen-micelară".

La aceste două feluri de reacţii se menţine structura macromoleculară de fibre şi nu se schimbă nici roentghenograma. O reacţie heterogenă poate însă să aibă loc în aşa fel încît treptat toată celuloza reacţionează, deci ambele faze iau parte la reacţii şi în acest caz este vorba de o reacţie „permitoidă".

Un alt aspect al reacţiei permitoide este acela că nu lanţurile celulozei funcţionează ca unităţi de reacţie ci formaţii bidimensionale ca de exemplu

planuri-plasă. Acest mod de desfășurare se numește „reacție în rețea stratificată".

În sfîrșit mai sînt de menționat reacțiile topochimice în care intervine o stagnare dacă locul accesibil pentru reacție a fost ocupat. Se poate întîmpla că la analiza unui produs de transformare a celulozei să rezulte o combinație chimică.

Acesta este cazul cînd celuloza intră în reacție în forma dizolvată sau cînd ea, adică cristalitele, prin umflare sînt atît de dilatate că reacția poate avea loc la ambele faze în același fel. În chimia celulozei printre denumirile întrebuințate adesea sînt și noțiunile „intermicelar" și „intramicelar". După cum reiese chiar din cuvîntul intermicelar acestea sînt reacții care se desfășoară numai între cristalite (micele) deci numai în regiunile amorfe. Reacții intramicelare se desfășoară și în interiorul cristalitelor (micele) și transformă ca atare structura reticulară a celulelor.

În general, se poate spune că domeniile amorfe sînt în mare măsură mai capabile de reacții decît cele cristaline reacțiile desfășurîndu-se deci mai repede, astfel reacțiile pot să se limiteze la domeniile amorfe. Prin influențarea mijloacelor de umflare, domeniile amorfe pot prelua o stare care poate fi asemănătoare aceleia unei soluții prin faptul că lanțurile devenite libere prin umflare, din domeniile amorfe sau din cristalite, se pot mișca libere. S-a arătat că forma sistemului spațial este de mare importanță pentru comportarea celulozei la reacții chimice și anume ea prezintă căile de transport pentru agentul de reacție. Dacă se aduce un preparat de celuloză în soluția unui agent de reacție, se vor umple mai întîi spațiile libere capilare interfilare cu acest agent. Reacțiile care se desfășoară sînt în primul rînd influențate de viteza cu care aceste lichide difuzează în sistemul spațial cu goluri [148]. Reacționabilitatea va fi influențată și de antecedentele materialului de celuloză întrebuințat întrucît acesta poate influența formarea sistemului de pori.

S-a arătat în capitolele anterioare cum prin tratamente preliminare se poate da forma sistemului spațial cu goluri și prin aceasta se poate schimba capacitatea de difuziune pentru lichidele de reacție. În legătură cu acestea, este de amintit faptul că celulozele se pot comporta destul de diferit în ceea ce privește reactivitatea lor. S-a stabilit de către Ward [149] că în general o descreștere a gradului de cristalinitate și o capacitate crescîndă de legare a apei merg paralel cu creșterea reactivității. Dar de fapt, prin structura sistemului spațial cu goluri, nu a fost pînă acum posibil ca pe bază de cercetări fizice să se prevadă comportarea unui preparat de celuloză la reacții chimice [94]. Se mai adaugă că sprijiniri exterioare și depozitări de substanțe mai mult sau mai puțin hidrofobe pot împiedica pătrunderea lichidelor. Este important pentru reacția și tensiunea suprafeței limitrofe față de lichidul întrebuințat la reacție ; se accelerează mersul reacției dacă se micșorează tensiunea suprafeței limitrofe a agentului de reacție. Cu

altă ocazie, se va arăta cum se uzează de aceasta la fabricarea mătăsii viscoză şi a celofibrei [150]. Deoarece însă lichidele acţionează şi în jet, o umezire şi o udare prea rapidă a preparatelor de celuloză poate să reacţioneze ca o piedică printr-o umflare a canalelor capilare care se îngustează şi deci îngreuiază difuzia în continuare.

După umplerea canalelor interfibrilare capilare, mijlocul de reacţie poate apoi să pătrundă în sistemul de spaţiu cu goluri al domeniului amorf şi paracristalin. Pătrunderea în domeniul cristalin înaintează în special în direcţia axială lucru prin care se dilată succesiv într-atît încît devine complet accesibil şi poate să reacţioneze permutoid ca o structură solidă formată din catene. Reacţia celulozei este deci foarte complicată şi este necesară o cercetare minuţioasă, pentru a se obţine o privire cu totul clară a felului de reacţii analizate.

IX.3.1. *Comportarea celulozei faţă de apă*

Celuloza ca polialcool posedă o afinitate clară faţă de apă. O parte din solubilitatea în apă este înlăturată prin legarea reciprocă a grupei hidroxil prin punţi de hidrogen [151]. După cele arătate mai înainte, toate preparatele de celuloză se deosebesc între ele în ceea ce priveşte reţinerea apei atît prin construcţia lor macromoleculară cît şi prin mărimea părţii cristaline şi amorfe şi în fine, prin densitatea, cît şi prin compactitatea structurii. Este de la sine înţeles că preparatele de celuloză reţin cantităţii diferite de apă (tabelul IX.6).

TABELUL IX.6

Reţinerea de apă de către diferite celuloze (după Koblitz şi Kressing)

Felul fibrei	Admisia de apă [Indice de umflare], %
Bumbac	49,9
Celuloză linters	59,4
Fir textil	118,5
Fire cord	90,2
Supercord I	70,7
Supercord II	42,7

Tabelul IX.6 arată că diferenţa între acceptarea de apă de către o fibră naturală (bumbac) şi o fibră regenerată (viscoză) este considerabilă, mătasea textilă primind mai mult decît cantitatea dublă faţă de bumbac. Celofibra fabricată din linters primeşte cu circa 10% mai multă apă decît bumbacul ; se poate deduce de aici că operaţiile pentru curăţirea şi fierberea lintersului au ridicat receptivitatea pentru apă cu o anumită valoare. Tipurile de celuloze pentru cord şi supercord se plasează în ceea ce priveşte capacitatea de reţinere a apei, între fibra nativă şi cea regenerată.

Absorbţia de apă se desfăşoară la preparate pure de celuloză extraordinar de repede, ea putînd să atingă în mai puţin de 10 secunde valoarea

maximă. După cum au arătat Mann și Morton [148] viteza de primire a apei este proporțională cu rădăcina pătrată a timpului de umezire. În figura IX.1 sînt indicate cîteva exemple de absorbție a apei de către fibrele regenerate la 20 °C, în funcție de timp.

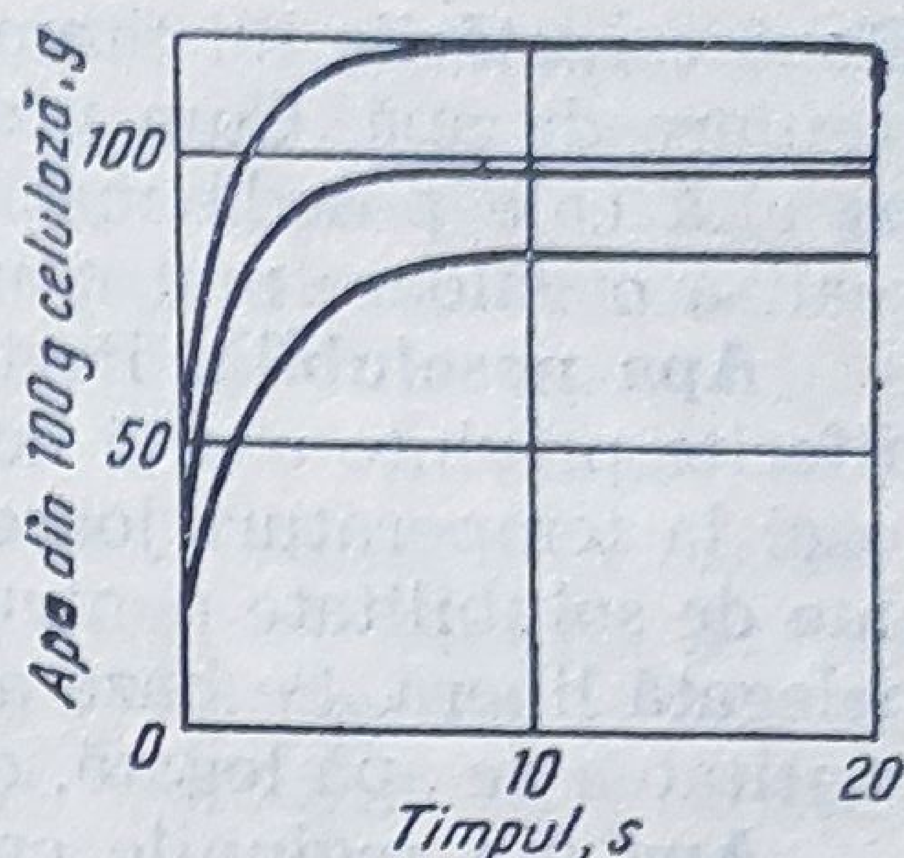


Fig. IX.1. Absorbția de apă a trei mostre din fire de mătase tip viscoză, funcție de timp [148].

Absorbția de apă este accelerată, după cum rezultă din tabelul IX.7 de temperatura mai ridicată. Cantitatea de apă din contra, se micșorează la ridicarea temperaturii.

Faptul că capacitatea de legare a apei nu se datorește grupelor hidroxilice ale celulozei legate prin punți de hidrogen sau de altă natură, reiese clar din cercetările lui Sheppard [153].

Diferențele ce apar prin primirea de apă a fibrelor regenerate de celuloză și pentru care tabelul IX.6 prezintă cîteva exemple, ar putea fi fondate după părerea lui P. H. Hermans [136] precum și a lui Howsmon [154] în general prin diferențele în conformația și raportul de mărime al părților cristaline și necristaline, precum și de sistemul spațial cu goluri al fibrelor ce reies din diferitele condiții de coagulare întrebuințate la filare. Este deci ușor de prevăzut că o fibră cu domenii mici, orînduite și neorînduite poate primi mai puțină apă ca urmare a multiplelor locuri de înnodare intermoleculare și posibilități reduse de destindere, decît o fibră cu domenii mari orînduite și neorînduite. În continuare, se pot ivi diferențe în acceptarea apei deoarece domeniile amorfe neordonate pot singure dispune de o cantitate diferită de gupe hidroxil libere pentru legarea apei.

TABELUL IX.7

Influența temperaturii asupra vitezei de acceptare a apei

Felul fibrei	Temperatura °C	Timpul pentru primirea jumătății din cantitatea de apă, *s*
Mătase I	0	1,7
	20	0,7
	40	0,25
Mătase II	0	3,0
	20	1,0
	40	0,6
Mătase III	0	3,3
	20	1,2
	40	0,6

Așa cum preparate diferite de celuloză pot primi cantități diferite de apă, necesită și pentru uscare durate corespunzătoare diferite pentru a pierde apa reținută. În timp ce de exemplu bumbacul necesită 100 de minute pentru uscare, la aceleași condiții de uscare o fibră regenerată de viscoză normală necesită circa 240 minute.

Apa liberă și legată. Apa preluată de celuloză se compune din două părți, o parte care se găsește în spațiul liber capilar și care corespunzător se poate numi apă capilară și o parte din grupele de hidroxil libere ale celulozei legate cu apa solvită și care de aceea este exprimată ca apă legată.

După cercetările lui Stamn [155] celuloza poate lega pînă la 7 straturi moleculare de apă. Cum preparatele de celuloză regenerate, mercerizate sau pe altă cale posedă mai multe grupe de hidroxil, este de înţeles că pot realiza o valoare mai mare de apă legată, decît celuloza nativă.

Apa nesolubilă. Partea de apă care este legată de celuloză arată în diferite privinţe o altă comportare decît apa liberă aşa că la răcirea celulozei la temperaturi joase, nu îngheaţă [156]. Apoi posedă a mică capacitate de solubilitate pentru săruri şi alte materii solubile decît apa capilară nelegată liberă. Pe baza acestei comportări diferenţiate se poate determina cantitatea de apă legată, considerată ca apă nesolubilă.

Apa din regiunile cristaline. În timp ce celuloza nativă poate reţine apa numai în sistemul spaţial cu goluri, precum şi în domeniile cu structură amorfă şi pe suprafaţa micelilor, şi ca urmare nu se modifică roentghenograma, celuloza regenerată prezintă după reţinerea apei o mărire a distanţei reticulare A_0 şi o intensificare a reflexelor 002 şi 101 ale roentghenogramei. Aceasta înseamnă că a avut loc o mărire a reţelei cristaline în planul 101 de la $7{,}33 \times 10^{-10}$ m la $7{,}73 \times 10^{-10}$ m.

Hidraţi de celuloză. Prin acumularea de molecule de apă la grupele hidroxil, se formează hidraţii de celuloză [157, 158]. S-au făcut multe încercări de a se stabili prin cercetări roentghenografice, compoziţia stoechiometrică a acestor hidraţi, dar părerile despre relaţiile moleculare diferă mult una de alta. În timp ce Kratky şi Treiber [159], precum şi Legrand [160] sînt de părere că nu există hidraţi de celuloză de anumită compoziţie, P. H. Hermans descrie un hidrat de celuloză I cu 1/3 pînă la 1/2 molecule H_2O la 1 mol $C_6H_{10}O_5$ şi un hidrat de celuloză II cu 1 1/3 pînă la 1 1/2 molecule H_2O pentru fiecare $C_6H_{10}O_5$. Kast şi Schwartz [161] cred că ar fi putut dovedi la celuloza regenerată patru forme diferite de hidraţi, de exemplu hidraţi cu 0,8 ; 1,3 ; 1,8 şi 2,8 molecule H_2O pentru fiecare mol de $C_6H_{10}O_5$. Howsmon este însă de părere că o cercetare roentghenografică a preparatelor de celuloză ce conţin apă nu permite calcularea anumitor rapoarte.

Un hidrat de celuloză cu totul caracteristic ia naştere, după Sakurada şi Hutino, la descompunerea derivaţilor de celuloză la temperatură joasă.

În tabelul IX.8 sînt reunite de Koblitz şi Kiessig [152] cantităţile de apă liberă şi legată pentru diferite fibre de celuloză.

TABELUL IX.8

Apa liberă şi legată, în diferite fibre celulozice [152]

Felul fibrei	Apa totală, %	Apă liberă (apă capilară), %	Apa legată	
			%	din care în partea cristalină %
Bumbac	49,9	35,0	14,9	—
Linters	59,4	47,5	11,9	—
Fir textil	118,5	92,7	25,8	3,7
Fir cord	90,2	60,2	30,0	3,7
Super cord I	64,1	38,4	25,7	3,7
Super cord II	42,7	16,6	26,1	3,7

Aici trebuie arătat că valorile calculate în tabel pentru apa legată, diferă mult de valorile mai vechi stabilite de Champetier și Tankard [162], însă se pare că pentru aceasta s-a găsit o explicație acceptabilă [152], care permite să se tragă concluzia că diferitele fibre regenerate se deosebesc în general prin mărimea, forma și conformația volumului lor de spațiu liber și că numărul de grupe accesibile pentru apă este aproape la fel de mare.

Primirea apei de către celuloză este legată de o variație de căldură pozitivă. La înmuierea completă a unui gram de celuloză, căldura dezvoltată revine după măsurători făcute de Rosenbohn [163] precum și de Katz [164] la bumbac nativ și ramie 10—11 cal/g. P. H. Hermans [165] constată la firul de viscoză valori de 22—24 cal/g și la celofibră valori de 12—14 cal/g. Aceste valori merg paralel cu cantitățile de apă legată reținută de către preparatele de celuloză. Variația căldurii este cauzată de formarea de hidrați, ceea ce se poate vedea mai clar dacă se măsoară variația căldurii preluată de la un surplus de celuloză de 1 g de apă. Cantitățile de căldură măsurate astfel sînt de aceeași ordine de mărime atît la fibre naturale cît și la fibre regenerate și anume circa 230 pînă la 240 cal pentru fiecare g de apă. Cu înmuierea crescîndă a celulozei, efectul de căldură se apropie asimptotic de zero.

De absorbția apei, este legată o mărire de volum a celulozei care este numită *umflare* sau *gonflare*. După cum s-a arătat, preparatele de celuloză primesc numai o anumită cantitate de apă, capacitatea lor de acceptare a apei este deci limitată și de aceea are loc numai o gonflare limitată.

Umflarea are loc prin faptul că apa care pătrunde în structura fibrelor are capacitatea de a disloca elementele de structură ale fibrei. Bartunek [166] explică acest fenomen printr-o dilatare spațială cauzată de moleculele asociate care se află în apă în forma contractată și de forțele grupelor hidroxil polarizate ale lanțurilor de celuloză. El se referă cu aceasta la teoria dezvoltată de Eucken [167] teorie de stare de ordine a moleculelor în apă asociate cîte două, patru și opt a căror fracție procentuală se schimbă cu temperatura și la care asociatele de două ar fi deosebit de active la gonflare. Tabelul IX.9 indică cîteva exemple de umflare în apă, determinate de mărirea transversală la diferite fibre de celuloză.

TABELUL IX.9

Creșterea secțiunii transversale prin umflare [168]

Tipul de fibră	Creșterea secțiunii transversale, %
Linters	21
Mătase	65
Cord	50
Fortisan	22
Acetat de celuloză	8

La umflare se produce o presiune considerabilă care este exprimată ca presiune de gonflare. La procesele de umflare se deosebesc *gonflarea reversibilă* și *nereversibilă*. Umflarea reversibilă are loc cînd preparatul de celuloză după îndepărtarea apei își reia din toate punctele de vedere însușirile sale inițiale. Însă agentul de gonflare, în condiții anumite, poate împinge în toate părțile într-atît elementele de structură încît punțile de hidrogen

intermoleculare se desfac în parte. Grupele hidroxil devenite astfel libere după îndepărtarea apei nu se mai pot înnoda în totalitatea lor în forma inițială, în afară de aceasta s-a constatat că după îndepărtarea apei mai rămîne încă o mică cantitate de apă, circa 0,5% legată ca apa de hidratare. În acest caz nu mai are loc degonflarea. După cercetări făcute de Frey [169] aceasta se recunoaşte şi după o schimbare slabă a refracției duble. S-a arătat la examinarea roentghenografică că celuloza care a fost gonflată arată un grad mai mic de cristalinitate. Aceasta apare mai evident cînd se scoate apa din celuloză nu prin uscare ci prin evacuarea apei amestecate cu lichide organice [170].

Gonflarea repetată şi degonflarea prin uscare la 100 °C precum şi o uscare absolută sau o tratare cu vapori de apă saturați la temperaturi de circa 100 °C pot din contra duce la o mărire de locuri de conexiune deci la o ridicare a gradului de cristalinitate şi deci la o reducere corespunzătoare a capacității de umflare [171]. În acest sens tabelul IX.10 indică cîteva exemple de valori numerice [172].

TABELUL IX.10

Reducerea valorii de umflare printr-o umidificare şi uscare repetată la 100 °C

Numărul tratamentelor	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Bumbac	55,8	44,7	42,0	40,4	39,6	—	—	—	—
Mătase cuproamoniacală	84,6	80,9	76,8	73,7	71,8	70,1	69,5	66,7	66,0

Este de remarcat aici că la aceste variații de gonflare, condițiile de uscare au o mare importanță în special timpul de uscare şi conținutul de umiditate. La un conținut de umiditate în creştere a aerului de uscare, micşorarea valorii de gonflare devine mai mare. Dacă după gonflare apar alte însuşiri ale materialului celulozic, atunci a avut loc un proces ireversibil de umflare. La aceasta trebuie însă remarcat că de exemplu la umidificare şi uscare, contrar celor spuse mai sus, se exprimă ca proces de gonflare reversibilă şi de obicei se consideră ca proces de gonflare ireversibilă numai schimbările remarcabile.

De un interes deosebit este *anizotropia umflării*. Prin aceasta se înțelege că schimbarea dimensiunilor determinată de gonflarea preparatelor celulozei variază în direcții diferite, aşa încît se poate diferenția pe lîngă o schimbare a secțiunii transversale şi schimbări în lungime şi lățime care nu corespund între ele [173, 174]. Aceasta este o consecință a orientării elementelor de construcție în interiorul fibrei. Dacă acestea sînt plasate exact pe direcția fibrei, atunci variațiile de mărimi ale elementelor de construcție determinate de gonflare se pot cumula numai în direcția perpendiculară pe axa fibrei. Totalitatea formației de fibră poate ca atare să crească în lățime. Dacă însă elementele de construcție ar fi din contra toate perpendiculare pe axa fibrei atunci gonflarea ar putea produce numai o alungire a fibrei.

intermoleculare se desfac în parte. Grupele hidroxil devenite astfel libere după îndepărtarea apei nu se mai pot înnoda în totalitatea lor în forma inițială, în afară de aceasta s-a constatat că după îndepărtarea apei mai rămîne încă o mică cantitate de apă, circa 0,5% legată ca apa de hidratare. În acest caz nu mai are loc degonflarea. După cercetări făcute de Frey [169] aceasta se recunoaşte şi după o schimbare slabă a refracției duble. S-a arătat la examinarea roentghenografică că celuloza care a fost gonflată arată un grad mai mic de cristalinitate. Aceasta apare mai evident cînd se scoate apa din celuloză nu prin uscare ci prin evacuarea apei amestecate cu lichide organice [170].

Gonflarea repetată şi degonflarea prin uscare la 100 °C precum şi o uscare absolută sau o tratare cu vapori de apă saturați la temperaturi de circa 100 °C pot din contra duce la o mărire de locuri de conexiune deci la o ridicare a gradului de cristalinitate şi deci la o reducere corespunzătoare a capacității de umflare [171]. În acest sens tabelul IX.10 indică cîteva exemple de valori numerice [172].

TABELUL IX.10

Reducerea valorii de umflare printr-o umidificare şi uscare repetată la 100 °C

Numărul tratamentelor	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Bumbac	55,8	44,7	42,0	40,4	39,6	—	—	—	—
Mătase cuproamoniacală	84,6	80,9	76,8	73,7	71,8	70,1	69,5	66,7	66,0

Este de remarcat aici că la aceste variații de gonflare, condițiile de uscare au o mare importanță în special timpul de uscare şi conținutul de umiditate. La un conținut de umiditate în creştere a aerului de uscare, micşorarea valorii de gonflare devine mai mare. Dacă după gonflare apar alte însuşiri ale materialului celulozic, atunci a avut loc un proces ireversibil de umflare. La aceasta trebuie însă remarcat că de exemplu la umidificare şi uscare, contrar celor spuse mai sus, se exprimă ca proces de gonflare reversibilă şi de obicei se consideră ca proces de gonflare ireversibilă numai schimbările remarcabile.

De un interes deosebit este *anizotropia umflării*. Prin aceasta se înțelege că schimbarea dimensiunilor determinată de gonflarea preparatelor celulozei variază în direcții diferite, aşa încît se poate diferenția pe lîngă o schimbare a secțiunii transversale şi schimbări în lungime şi lățime care nu corespund între ele [173, 174]. Aceasta este o consecință a orientării elementelor de construcție în interiorul fibrei. Dacă acestea sînt plasate exact pe direcția fibrei, atunci variațiile de mărimi ale elementelor de construcție determinate de gonflare se pot cumula numai în direcția perpendiculară pe axa fibrei. Totalitatea formației de fibră poate ca atare să crească în lățime. Dacă însă elementele de construcție ar fi din contra toate perpendiculare pe axa fibrei atunci gonflarea ar putea produce numai o alungire a fibrei.

Cum însă elementele de construcţie nu sînt orientate numai într-o singură direcţie, direcţia lor variind mai mult sau mai puţin de la direcţia axei fibrei la care se mai adaugă la fibrele native şi principiul de construcţie ca de exemplu răsucirile în spirală şi altele, este uşor de prevăzut că variaţiile de direcţie a unei fibre la gonflare pot lua toate valorile posibile.

La firele tip viscoză anizotropia de umflare depinde în mare măsură de procedeul de filat care poate influenţa mult gradul de orientare, însă volumul de gonflare rămîne acelaşi.

Prin construcţia de volum se înţelege fenomenul prin care volumul total al unei fibre gonflate este mai mic decît suma volumelor fibrei şi a apei reţinute împreună. Dawidson [176] a găsit de exemplu la un bumbac care conţine 0,32 g apă pe 1 g, o contractare de volum de 0,023 cm^3 pe 1 g de celuloză ; la un fir de viscoză cu 0,45 g apă, contractarea volumului era de 0,025 cm^3 pe g. Din contractarea prezentată anterior privitor la determinarea densităţii fibrei de celuloză rezultă că se obţin valori mai mari după metoda scufundării dacă se întrebuinţează apa ca mijloc de inhibare în loc de heliu sau o hidrocarbură. S-a tras concluzia că contractarea volumului se bazează pe o contracţie a apei de gonflare pătrunsă în fibră.

Pe baza cifrelor prezentate mai sus pentru bumbac densitatea apei reţinute ar trebui să fie de exemplu 2,60 deci mult superioară densităţii apei. O serie de observaţii sînt însă contrare acestor păreri. Aşa de exemplu Filby şi Maass [177] au făcut observaţii că densitatea constatată la preparate de celuloză cu conţinut diferit de apă este diferită şi anume se plasează la un conţinut scăzut de apă al fibrei mai sus decît la un conţinut ridicat de apă.

Astfel, se calculează densităţi diferite pentru apa reţinută în celuloză in funcţie de conţinutul de apă din celuloză, după cum reiese din tabelul IX.11.

TABELUL IX.11

Contracţia la reţinerea apei în celuloză şi densitatea apei de umflare calculată [176]

Apa reţinută de fiecare gram de celuloză, g	Contracţia fiecărui gram de celuloză, în cm^3	Densitatea apei reţinute
0,0625	0,0370	2,45
0,1090	0,0367	1,50
0,1578	0,0333	1,26

Este însă foarte dificil să se găsească o explicaţie plauzibilă pentru faptul că densitatea apei poate avea diferite valori depinzînd de cantitatea de apă conţinută în fibre. Ideea unei contracţii a apei reţinute se poate pune greu de acord cu teoria umflării a lui Bartunek expusă pe larg anterior. În sfîrşit Stamm şi Seborg [178] au calculat că ar fi necesară o presiune de 11 000—14 000 at pentru a comprima apa la valorile care reies din datele de densitate. Chiar dacă se poate explica o oarecare contractare a apei de gonflare pe baza teoriei dipolilor după Frey-Wissling [179] prin formarea de grupări de molecule de apă la resturile de hidroxil libere ale celulozei, aceasta nu poate atinge valori aşa de mari cum s-ar deduce din valorile de densitate constatate.

Cum însă elementele de construcţie nu sînt orientate numai într-o singură direcţie, direcţia lor variind mai mult sau mai puţin de la direcţia axei fibrei la care se mai adaugă la fibrele native şi principiul de construcţie ca de exemplu răsucirile în spirală şi altele, este uşor de prevăzut că variaţiile de direcţie a unei fibre la gonflare pot lua toate valorile posibile.

La firele tip viscoză anizotropia de umflare depinde în mare măsură de procedeul de filat care poate influenţa mult gradul de orientare, însă volumul de gonflare rămîne acelaşi.

Prin construcţia de volum se înţelege fenomenul prin care volumul total al unei fibre gonflate este mai mic decît suma volumelor fibrei şi a apei reţinute împreună. Dawidson [176] a găsit de exemplu la un bumbac care conţine 0,32 g apă pe 1 g, o contractare de volum de 0,023 cm^3 pe 1 g de celuloză ; la un fir de viscoză cu 0,45 g apă, contractarea volumului era de 0,025 cm^3 pe g. Din contractarea prezentată anterior privitor la determinarea densităţii fibrei de celuloză rezultă că se obţin valori mai mari după metoda scufundării dacă se întrebuinţează apa ca mijloc de inhibare în loc de heliu sau o hidrocarbură. S-a tras concluzia că contractarea volumului se bazează pe o contracţie a apei de gonflare pătrunsă în fibră.

Pe baza cifrelor prezentate mai sus pentru bumbac densitatea apei reţinute ar trebui să fie de exemplu 2,60 deci mult superioară densităţii apei. O serie de observaţii sînt însă contrare acestor păreri. Aşa de exemplu Filby şi Maass [177] au făcut observaţii că densitatea constatată la preparate de celuloză cu conţinut diferit de apă este diferită şi anume se plasează la un conţinut scăzut de apă al fibrei mai sus decît la un conţinut ridicat de apă.

Astfel, se calculează densităţi diferite pentru apa reţinută în celuloză în funcţie de conţinutul de apă din celuloză, după cum reiese din tabelul IX.11.

TABELUL IX.11

Contracţia la reţinerea apei în celuloză şi densitatea apei de umflare calculată [176]

Apa reţinută de fiecare gram de celuloză, g	Contracţia fiecărui gram de celuloză, în cm^3	Densitatea apei reţinute
0,0625	0,0370	2,45
0,1090	0,0367	1,50
0,1578	0,0333	1,26

Este însă foarte dificil să se găsească o explicaţie plauzibilă pentru faptul că densitatea apei poate avea diferite valori depinzînd de cantitatea de apă conţinută în fibre. Ideea unei contracţii a apei reţinute se poate pune greu de acord cu teoria umflării a lui Bartunek expusă pe larg anterior. În sfîrşit Stamm şi Seborg [178] au calculat că ar fi necesară o presiune de 11 000—14 000 at pentru a comprima apa la valorile care reies din datele de densitate. Chiar dacă se poate explica o oarecare contractare a apei de gonflare pe baza teoriei dipolilor după Frey-Wissling [179] prin formarea de grupări de molecule de apă la resturile de hidroxil libere ale celulozei, aceasta nu poate atinge valori aşa de mari cum s-ar deduce din valorile de densitate constatate.

Hermans [180], precum şi Howsmon [181] au arătat că nu este strict necesar să se accepte o contracţie a apei de gonflare. Ei văd în contracţia volumului mai mult un efect normal, datorită unui amestec omogen al celulozei cu apa în domeniile fibrelor amorfe, prin care trebuie să aibă o micşorare a volumului total al sistemului — volumul celulozei este, ca urmare al sistemului de spaţiu cu goluri, luat tot numai un volum probabil după principiul amestecului de alcool cu apă [182].

IX.3.2. *Comportarea celulozei faţă de vaporii de apă*

Fibrele de celuloză sînt higroscopice, ele primesc deci din atmosfera înconjurătoare umezeală. Această însuşire nu este numai de interes ştiinţific, ci are şi o mare importanţă practică. Cantitatea de vapori primită de celuloză este funcţie de presiunea vaporilor de apă din atmosferă. Celuloza primeşte vapori pînă cînd se stabileşte un echilibru în care după cercetări mai noi făcute de Van den Acker, Wink şi Bobb [183], precum şi Stamm [184] nu este de fapt un echilibru veritabil, deoarece observaţiile de lungă durată arată în special în domeniul presiunilor de vapori ridicate, că celuloza continuă să primească numai cantităţi mici de vapori. Primirea sau absorbţia de vapori se determină prin două metode. După una, se aduce celuloza într-un spaţiu închis etanşat, în care se produce tensiunea dorită de vapori, lucru ce se obţine uşor prin punerea unui vas cu acid sulfuric sau cu soluţie de sare de concentraţie corespunzătoare [185]. Se lasă celuloza atîta timp în spaţiul respectiv pînă se atinge starea de echilibru, adică pînă la o greutate constantă a celulozei. Din greutatea obţinută după stabilirea echilibrului se calculează cantitatea de apă primită. O aparatură utilă pentru asemenea măsurători a fost descrisă între altele de Windeck [186].

În practică nu este vorba în general de presiunea vaporilor ci de gradul de umezeală relativă a aerului. Prin conţinut de umiditate relativă a atmosferei se înţelege proporţia între cantitatea de umezeală reală a aerului şi aceea care ar fi dacă aerul ar fi saturat cu vapori. După cealaltă metodă se examinează un spaţiu în care se află o cantitate cîntărită de celuloză şi se lasă să intre o cantitate anumită de vapori. Scăderea de presiune care are loc se poate urmări prin măsurare cu un manometru. Dacă se cunoaşte volumul se poate calcula reţinerea de apă de către celuloza din schimbarea presiunii la stabilirea echilibrului. Dacă se trasează grafic cantităţile de apă reţinute de celuloză la creşterea umidităţii relative a aerului se obţine o curbă caracteristică denumită „izoterma de absorbţie" [187, 188].

Temperatura are anumită influenţă la reţinerea apei. Se recunoaşte că la o umiditate relativă a aerului sub 85%, umiditatea fibrei într-un domeniu de temperatură de 10—50 °C scade odată cu creşterea temperaturii. În domeniul de temperatură între 60 şi 110 °C creşterea temperaturii provoacă o creştere a cantităţii de umiditate acceptată.

Această inversare curioasă a influenţei temperaturii pare să fie însă caracteristică numai pentru bumbac. Din păcate nu există valori pentru întregul interval de temperatură pentru fire tip viscoză, deşi această comportare n-a fost observată nici la celofan şi nici la fibrele din lemn. Izotermele de absorbţie posedă o formă foarte caracteristică, de aici se deduce că într-un regim cu umiditate scăzută a aerului, absorbţia apei creşte repede odată cu cantitatea de umiditate din aer. În regiuni cu umiditate medie relativă a aerului, absorbţia apei are loc mai încet, ea creşte aici aproape liniar cu conţinutul de umiditate din aer.

Acesta este cazul unui grad de umiditate a aerului de circa 60%. Peste această valoare şi în special aproape de punctul de saturare al aerului, absorbţia apei este mult mai bruscă decît creşterea umidităţii relative a aerului.

Forma izotermelor de absorbţie diferă deci mult de cele găsite de obicei la izotermele de absorbţie de formă parabolică sau hiperbolică descrise de Langumir [189] şi care se pot explica prin absorbţia de suprafaţă. Curbele stabilite de Langumir sînt valabile în cazul celulozei, numai în domeniul de umiditate relativ scăzută a aerului. În prezent se iau în consideraţie următoarele fapte privind absorbţia.

La introducerea celulozei uscate în atmosferă cu umiditate scăzută a aerului, are loc numai o legare de molecule de apă la grupele hidroxil libere nelegate cu moleculele de celuloză învecinate, deci în domenii amorfe şi la suprafeţele micelelor. În acest domeniu se formează hidraţi de celuloză conform părerii lui P. H. Hermans.

Am amintit faptul că apa legată nu poate fi îngheţată pentru a se stabili cantitatea de apă legată. Magne, Portas şi Wakeham [190] au găsit la măsurări efectuate în acest sens că la temperatura de —13,6 °C circa 25% din apa care a fost reţinută de firul de viscoză într-o atmosferă cu umiditate relativă a aerului în creştere, se dovedeşte a fi apa legată de celuloză. La măsurători corespunzătoare făcute la bumbac la —12,8 °C s-a dovedit legată toată apa pînă la un conţinut de 6,4%. Din aceste stări se poate deduce că primirea apei în prima parte a curbei de absorbţie este deci un fenomen exclusiv de suprafaţă.

În a doua parte a curbei de absorbţie, deci în domenii de umiditate a aerului φ medii, reţinerea apei se datorează unor alte cauze. Conform cercetărilor lui Pierce [191] precum şi Scheppard şi Newsome [192] se formează pe pereţii sistemului fin al spaţiului liber mai întîi straturi de apă monomoleculare care după cum a arătat Babbit [193] la creşterea umidităţii relative a aerului devin încetul cu încetul tot mai compacte. Aceste fenomene pot fi asimilate cu o condensaţie capilară. Fibra pătrunsă de apă se comportă în această situaţie din punct de vedere fizic ca un amestec omogen de apă şi celuloză hidratată.

În ceea ce priveşte a treia parte a izotermei de absorbţie este greu de explicat urcarea bruscă. Se presupune numai că apa primită la început de fibră a avut o influenţă de umflare de pe urma căreia s-a produs o dila-

tare generală a structurii fibrei. Aşa se explică primirea mai mare de apă prin condensare într-un spaţiu liber acum diluat al sistemului. P. H. Hermans şi I. I. Hermans [194] au găsit că difuzia apei în celuloză are loc mai repede cînd în fibră se află de acum o anumită cantitate de apă.

În concluzie, se poate spune despre izotermele de absorbţie că la o umiditate relativă scăzută a aerului, apa este primită prin formarea de hidraţi de celuloză. În regim cu umiditate medie se mai adaugă o absorbţie a apei prin condensare capilară la umiditate ridicată a aerului care se poate explica prin unirea mai abundentă a apei printr-un sistem mai dilatat de pori sau/şi printr-o difuzie mai uşoară.

Aceste aspecte rezultă logic şi din cercetările lui Meredith [195] prin care s-a stabilit pentru bumbac la o umiditate relativă a aerului cantitatea de apă primită separat cu apă legată şi ca apă liberă. Rezultatele sînt prezentate în figura IX.2.

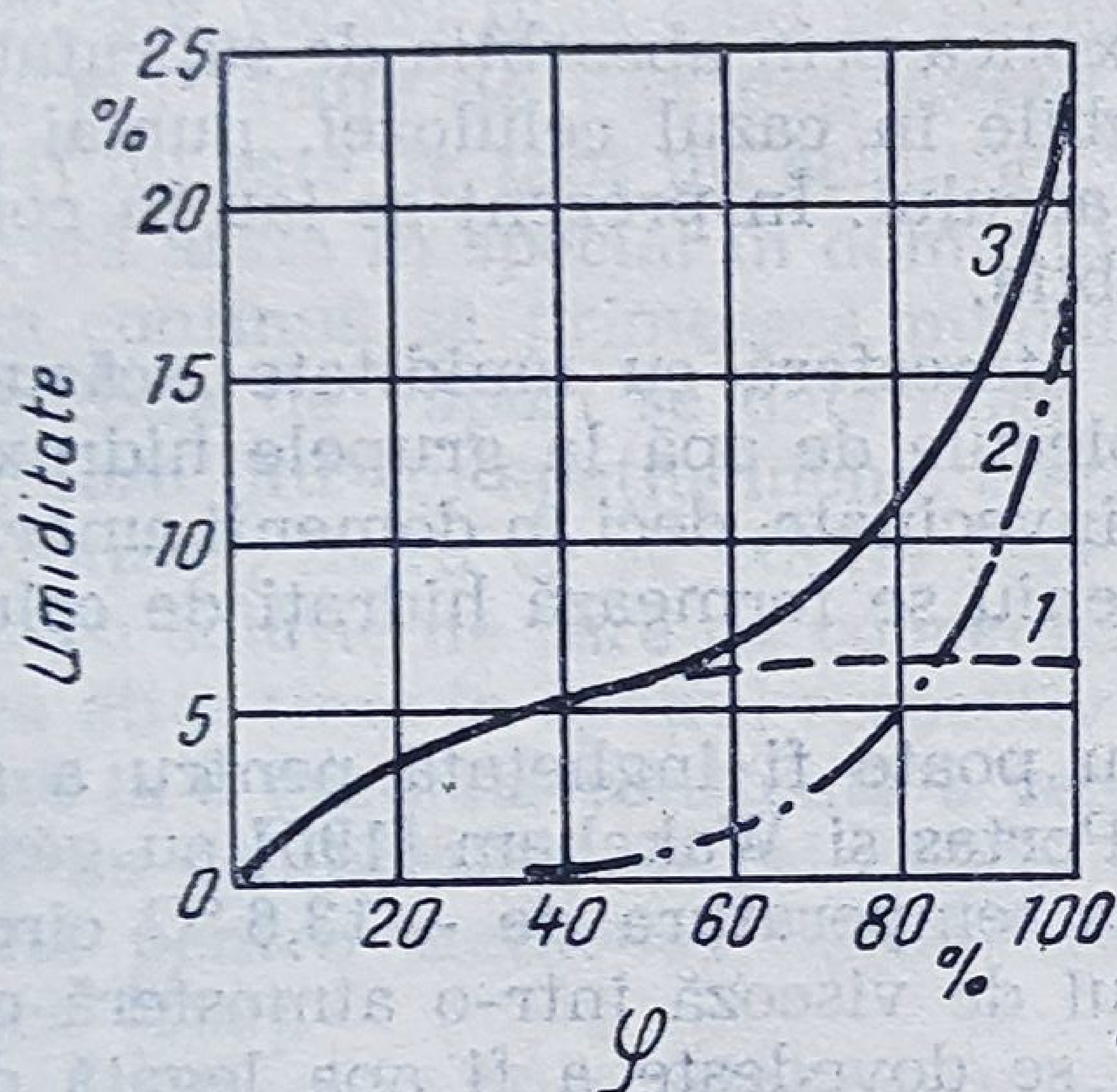


Fig. IX.2. Reţinerea apei în celuloză :

1 — apă legată; 2 — apă liberă; 3 — apă totală (după Meredith).

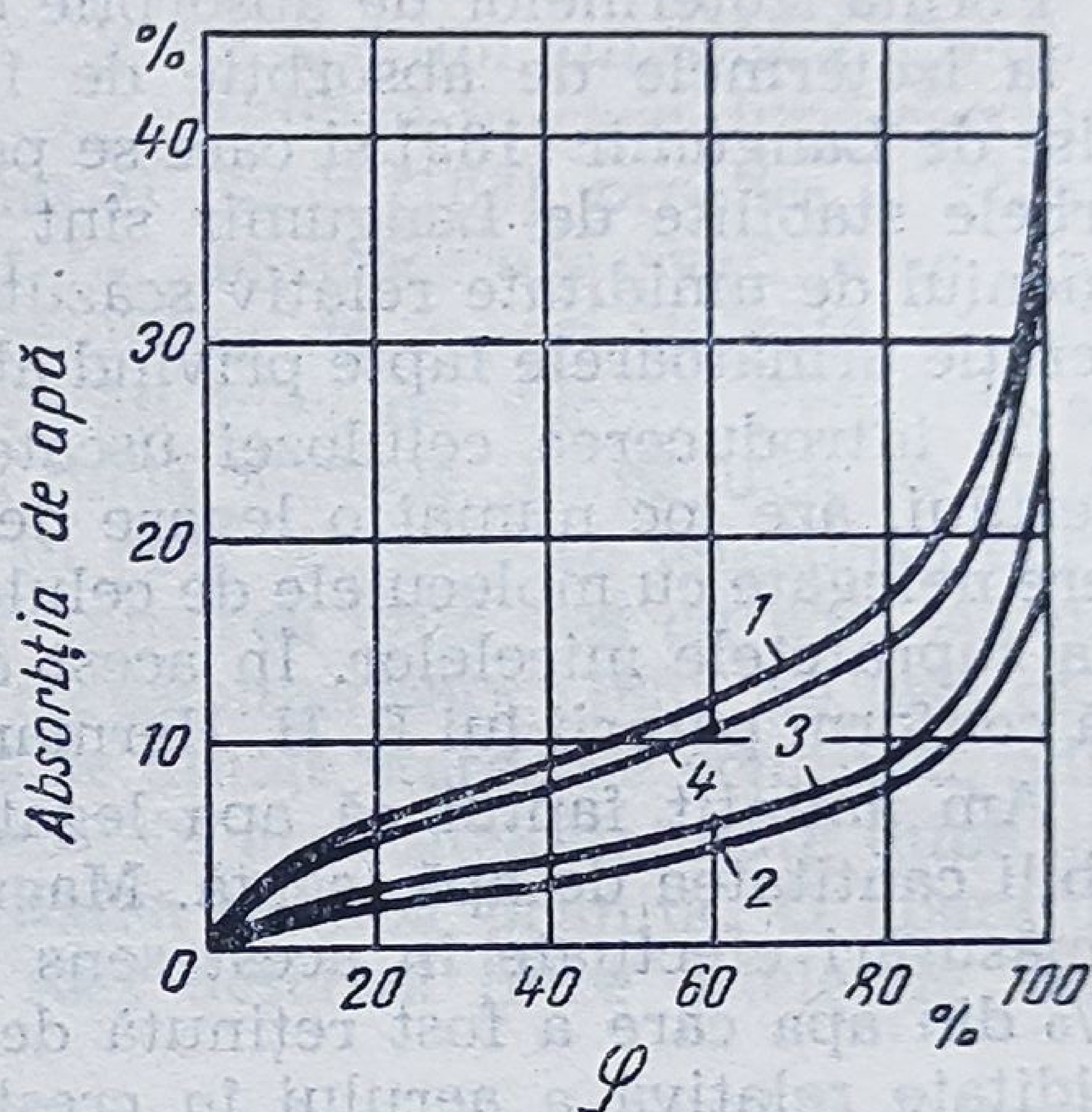


Fig. IX.3. Izoterme de absorbţie ale diferitelor fibre din celuloză :

1 — mătase viscoză; 2 — mătase acetat; 3 — bumbac; 4 — bumbac mercerizat (Urquhart şi Eckersall).

Capacitatea de primire a apei este deci, la fel cum s-a descris şi la primirea de apă lichidă, funcţie de compoziţia structurală a materialului celulozei şi anume de gradul de cristalinitate şi în special de felul de structură macromoleculară cu domenii mai puţin ordonate şi neordonate. Din această cauză, preparate diferite de celuloză trebuie să se comporte diferit şi în ce priveşte absorbţia. Pentru mătase viscoză, fibră de acetat, bumbac şi bumbac mercerizat sînt prezentate în figura IX.3, cîteva exemple care rezultă în urma lucrării lui Urquhart şi Eckerzall [196]. De pe urma acestor consideraţii, din comportarea fibrelor la absorbţia apei se pot trage anumite concluzii şi despre densitatea şi gradul de cristalinitate al unei fibre.

Clemson [197] a găsit la fibre regenerate că, capacitatea de primire a umezelii este influențată de gradul de etirare aplicat la filare și anume absorbția de umiditate este cu atît mai mare cu cît fibra respectivă este mai etirată. La aceasta trebuie însă să se specifice că nu gradul de etirare ca atare, produce acest efect ci mai mult celelalte condiții de filare care trebuie să fie alese pentru a obține o anumită etirare și care au o mare influență asupra structurii fibrei.

În tabelul IX.12 extras dintr-o lucrare de Tyler și Wooding [198] sînt prezentate pentru conținuturi de umiditate pentru diferite fibre regenerate de celuloză la 60% umiditate a aerului și 25 °C, valorile pentru densitatea probabilă și gradul de cristalinitate a fibrelor. Din tabel rezultă clar că tipurile de supercord care după cum se va mai arăta se filează cu etirare foarte mare, rețin cele mai mari cantități de apă.

TABELUL IX.12

Conținutul de umiditate la 60% umiditate relativă și 25 °C, densitatea și gradul de cristalinitate pentru diferite fibre regenerate [după Tyler și Wooding]

Felul fibrei	Conținut de umiditate, %	Densitatea probabilă	Gradul de cristalinitate, %
Fortisan H	9,05	—	49,0
Fibre G	10,45	1,526	55,5
Durafil A	11,5	1,513	46,0
Durafil B	12,0	1,513	46,0
Tenasco	12,9	1,509	42,9
Tenasco 35	13,4	1,509	42,9
Tenasco super 70	14,4	1,496	32,5
Tenasco super 105	14,1	1,508	41,5
Super cordura 258	13,3	1,502	37,3
Super Rayflex	13,9	1,495	31,5
Fibră coagulată în sulfat de amoniu	11,95	1,518	49,0
Mătase viscoză	12,5	1,512	45,2

Reținerea mare de umiditate de către tipurile de supercord care după cum s-a arătat primea numai puțină apă lichidă poate fi explicată prin presupunerea că sistemul lor de spațiu liber este prea îngust pentru a face posibilă pătrunderea unei mari cantități de apă. Se presupune însă că există foarte mulți pori înguști care permit pătrunderea de mari cantități de vapori de apă pînă la suprafețele micelelor. Așa cum la introducerea celulozei în apa lichidă are loc o variație de căldură și absorbția este legată de variația de căldură. Figura IX.4 arată aceasta comparativ la bumbac și mătase viscoză, precum și la lînă, mătase și naylon.

S-a arătat că primirea de apă de către celuloză are loc practic pînă la stabilirea unui echilibru. Ca atare, celuloza trebuie să redea din nou apa în atmosferă într-un proces de *desorbție* cînd atmosfera are un conținut mai mic de umiditate. Este de remarcat că pierderea de apă este mult mai dificilă decît primirea de apă. În special urmele de apă sînt re-

ţinute de către fibra supusă uscării ; s-a arătat deja în altă parte că celuloza uscată în mod obişnuit pînă la greutate constantă mai posedă totdeauna o cantitate anumită de umiditate care este arătată de Ost şi Westhoff [199] ca fiind de circa 0,5%. Pierderea de apă se numeşte „*desorbţie*". Dacă se reprezintă grafic conţinutul de apă la celuloze aflate în atmosfere cu conţinut mic de umiditate se obţin „izoterme de desorbţie".

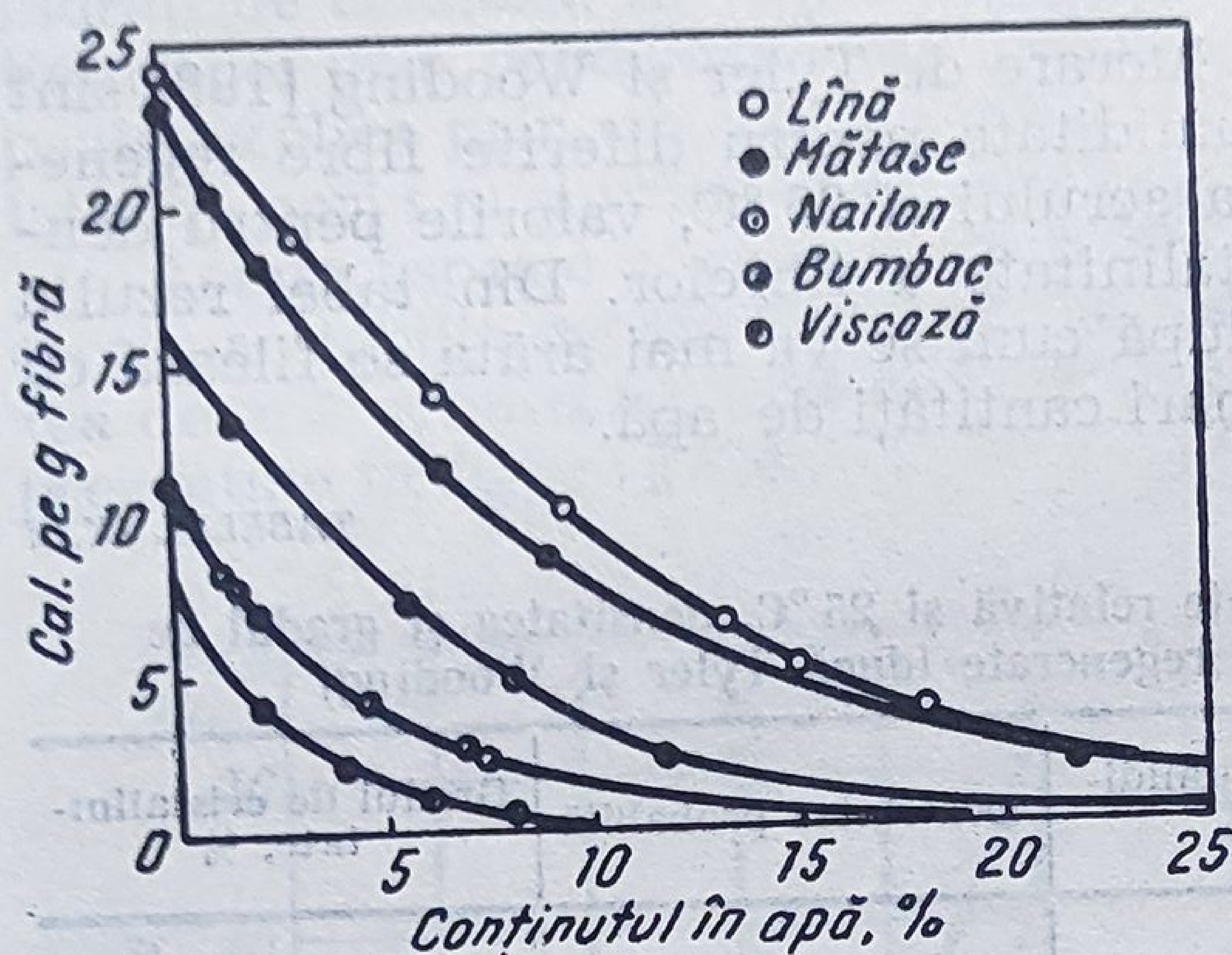


Fig. IX.4. Căldura de absorbţie a diferitelor fibre la diferite umidităţi (după Stamm şi colaboratori).

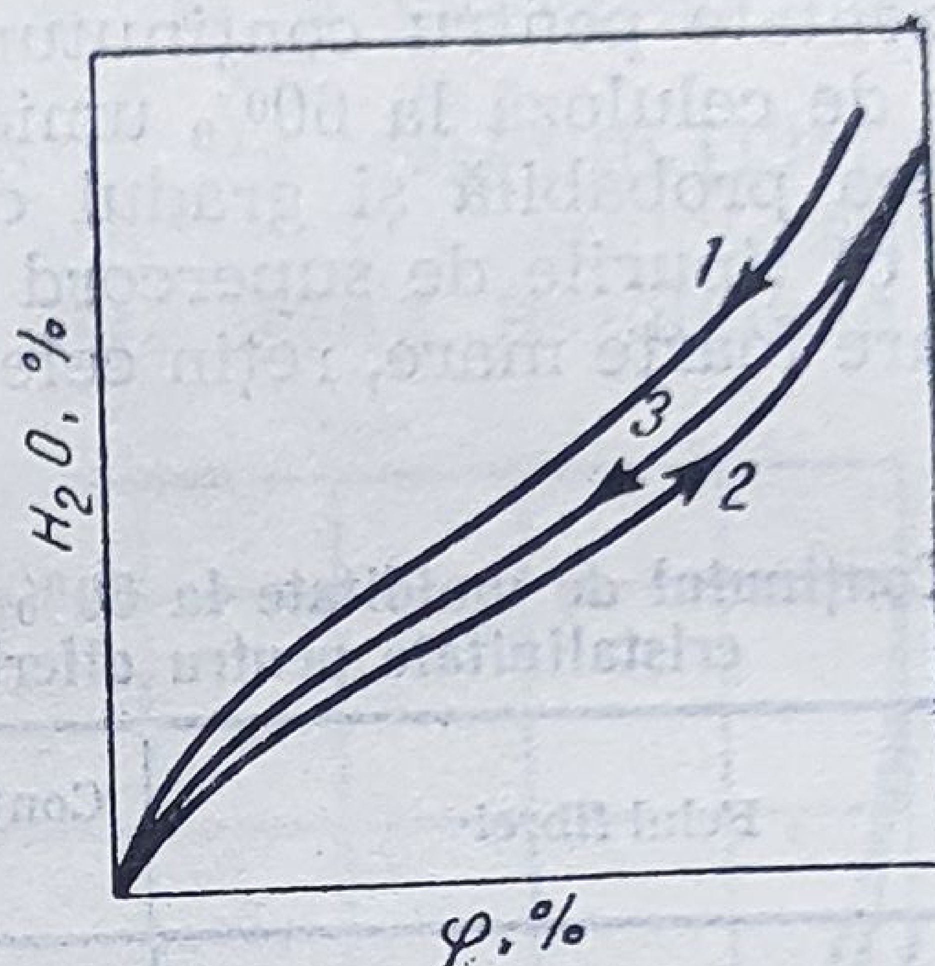


Fig. IX.5 :

1 — Izoterma de desorbţie a unui fir de viscoză proaspăt filat; 2 — Izoterma de absorbţie după prima umezire; 3 — Izoterma de desorbţie la uscare după o primă umezire.

Datorită faptului că pierderea de apă are loc mai greu decît primirea de apă nu se ajunge la aceleaşi umidităţi relative la echilibru, conţinutul de apă al fibrelor rămînînd mai mare la desorbţie. Acest fenomen reprezintă histerezisul de absorbţie. Figura IX.5 reprezintă acest fenomen în cazul bumbacului fiert. Curba de deasupra este izoterma de desorbţie.

Curbele de absorbţie şi desorbţie se plasează la toate fibrele de celuloză destul de apropiate una de alta. Valoarea absolută a histerezisului se află, după natura fibrei între 0,1 şi 2%. La bumbac se observă cele mai mici diferenţe în alura curbelor, la fibrele model complet neorientate din celuloza hidratată (fire Hermans) diferenţa este cea mai mare. Fibrele obişnuite de celuloză regenerată se plasează între aceste două extreme. Histerezisul de absorbţie este determinat după părerea lui Smith [200] şi Eyring [201] de faptul că aşa cum s-a prezentat şi anterior o anumită cantitate de apă rămîne legată ca hidrat. Grupele hidroxil de celuloză devenite libere la absorbţie prin gonflare nu sînt în totalitatea lor capabile să reformeze legăturile iniţiale, aşa că la preparatele umflate este disponibil un număr mai mare de grupe hidroxil pentru legarea apei. În fine, se mai adaugă o anumită rigiditate a macromoleculelor mari de celuloză care opresc elementele de structură ale fibrei, prin inerţia lor, în revenirea la

poziţia iniţială. Deci, şi la histerezisul de absorbţie intervin cauze mecanice, după cum reiese din observaţiile lui Wahba, Nashed şi Aziz [202] după care curbele de absorbţie şi desorbţie la udare şi uscare repetată se apropie tot mai mult una de alta. Morrison şi Dziecuich [203] încearcă să dea pentru histerezisul de absorbţie o altă explicaţie, după părerea lor acesta este un fenomen entropic.

Mai este de subliniat că poziţia izotermelor este în mare măsură funcţie de pretratarea fibrei. În privinţa aceasta este interesantă după cum a arătat P. H. Hermans [204] în special desorbţia unui gel de celuloză proaspăt filat. În acest caz, prima curbă de desorbţie este mult mai ridicată decît după prima uscare a aceluiaşi material. Aceasta trebuie să fie considerată o urmare a schimbărilor structurale rămase la gelul de celuloză după prima uscare.

Acceptarea de vapori de către fibrele de celuloză este legată de o mărire de volum, ea a fost numită de către Weltzien *umflare uscată*. După cercetările lui Weltzien, Foust şi Pyrrh [205] creşterea de volum devine măsurabilă abia la un conţinut mai mare de umiditate. Collins [206] a găsit că atît la absorbţie cît şi la desorbţie schimbarea diametrului fibrei de bumbac la diferite conţinuturi de umiditate corespunde exact izotermelor absorbţiei şi desorbţiei. Rezultate similare a găsit Morehead [207] şi la firul de viscoză. După măsurările sale, umflarea liniară se află în limitele de 0,7—100% umiditate relativă a aerului, iar la tipuri de viscoză obişnuite între 0,7 şi 4,0% ; la unele tipuri speciale de viscoză au fost găsite fireşte valori de umflare uscată pînă la 8,0%. Cercetări asemănătoare au efectuat şi alţi autori [208, 209]. Juilfs [210] a studiat influenţa conţinutului de umiditate asupra lungimii fibrei şi a găsit cu această ocazie că la o creştere a umidităţii aerului de la 20 la 80%, bumbacul se alungeşte cu circa 0,4% şi fibra de viscoză cu 0,8%. Mătasea acetat arată o alungire de 0,6%. Pentru comparaţie este indicată variaţia lungimii la materialele fibroase sintetice : fibra PeCe 0% ; fibra poliacrilnitrilică 0,1% ; perlon 1,9% ; naylon 1,6% ; fibra poliesterică 0%.

X. Preparaţia chimică

X.1. Alcalizarea prin scufundare

X.1.1. *Generalităţi*

Alcalizarea celulozei prin scufundare [211] se realizează astfel : foile tăiate în formate potrivite se aşază perpendicular în celulele despărţite între ele cu plăci intermediare perforate în cada presei şi apoi se lasă să curgă pe jos în cadă leşia de alcalizare. Concentraţia soluţiei de alcalizare

variază de obicei între 17,5 şi 19,5% NaOH în greutate, iar temperatura ei este în general între 20 şi 30 °C. În ceea ce priveşte concentraţia leşiei, aceasta se alege la celuloza cu fibre scurte şi pereţii groşi, de exemplu la celuloza de fag la limita superioară a concentraţiei [212].

Leşia se ridică în sus în cada presei şi este absorbită de foile de celuloză. După producerea alcalizării care are loc de obicei în 50—60 minute se lasă să se scurgă leşia din cada presei şi se începe îndepărtarea leşiei în exces de pe celuloza alcalizată. La îmbibarea cu leşie, celuloza îşi măreşte volumul cam de cinci pînă la şase ori, cînd în mod normal formatele de foi se contractă cu 10%. Pentru îmbibarea uniformă a celulozei cu leşie, ceea ce corespunde unei alcalizări regulate, este necesar ca umflarea să se producă nestingherit, adică să existe spaţiu suficient între tăbliile din cada de presare pentru creşterea volumului celulozei. Cum însă celulozele se comportă în privinţa capacităţii lor de umflare, foarte diferit, se poate schimba ca atare şi capacitatea presei în funcţie de celuloza introdusă.

O împachetare prea strînsă a foilor de celuloză care poate interveni atît la încărcarea defectuoasă a presei cît şi la aşezarea în fiecare celulă, duce la o gonflare limitată a foilor, avînd ca urmare o alcalizare inegală şi corespunzător la obţinerea unei viscoze neomogene. Este deci absolut necesar ca în funcţie de proprietăţile de gonflare a celulozei întrebuinţate să se determine mărimea maximă a şarjei pentru presa respectivă. Are un rol important şi viteza cu care leşia se urcă în cadă, denumită „viteza de umplere cu leşie" [213].

După alcalizare, alcaliceluloza se presează cu o presiune de 10—15 kg/cm² pînă la un conţinut de celuloză de 31—35%. Pentru aceasta leşia curge mai întîi din spaţiile intermediare ale foilor de celuloză. Cînd conţinutul de celuloză ajunge la circa 25% începe presarea care continuă pînă se stoarce leşia din foile umflate ale celulozei precum şi din fiecare fibră. Cantitatea de leşie stoarsă este în funcţie de presiunea pistonului presei. Prin alcalizarea celulozei scade concentraţia în alcalii ; leşia scursă avînd o concentraţie cu 1% mai mică decît cea introdusă.

În funcţie de structura chimică a celulozei întrebuinţate, leşia se încarcă cu cantităţi mai mari sau mai mici de hemiceluloză.

La întrebuinţarea curentă a leşiei de alcalizare după corectarea adecvată a concentraţiei, leşia se îmbogăţeşte într-atît în hemiceluloze, încît se stabileşte un echilibru între conţinutul leşiei în hemiceluloză şi conţinutul de hemi- al celulozei [211—213]. Acest echilibru este de la sine înţeles funcţie de conţinutul de hemiceluloză al celulozei. La celuloze superioare cu conţinut ridicat de α-celuloză, circa 98% hemiceluloză poate fi menţinută în circuitul de leşie fără să influenţeze nefavorabil calitatea firului. Se poate aplica acest procedeu cîteodată şi la fabricarea celofibrei normale, chiar dacă se întrebuinţează o celuloză cu conţinut mai redus de α-celuloză. În toate celelalte cazuri este însă necesar a se îndepărta din circuitul de leşie o parte mai mică sau mai mare de hemiceluloză. Aceasta

se realizează prin dializă. Leşia dializată atinge de obicei o concentraţie de 7—9% sodă caustică. Ea se întrebuinţează din nou ca leşie de mercerizare după completare cu leşie concentrată proaspătă sau ca soluţie de leşie pentru xantogenate. Trebuie însă luată în consideraţie o pierdere de sodă caustică ce poate oscila între 3—10% după condiţiile de lucru.

După încetarea presării adică după reîntoarcerea pistonului, pachetele de alcaliceluloză se dilată elastic în grosimea lor cu 30—35%, concomitent cu umplerea cu aer a porilor formaţi în foi.

X.1.2. *Gradul de presare*

Gradul de presare este stabilit prin factorul de presare [211] prin care se înţelege raportul între greutatea alcalicelulozei şi greutatea iniţială a celulozei. Se poate calcula factorul de presare în raport cu celuloza uscată în aer sau cu celuloza absolut uscată. Apar deci următoarele relaţii :

$$\text{Factorul de presare } P_{lutro} = \frac{\text{greutatea alcalicelulozei}}{\text{greutatea celulozei uscate în aer}}$$

sau :

$$\text{Factorul de presare } P_{atro} = \frac{\text{greutatea alcalicelulozei}}{\text{greutatea celulozei absolut uscate}}.$$

În general factorul de presare se referă la celuloza absolut uscată şi depinde de eficacitatea preselor, durata presiunii maxime, precum şi de caracteristicile celulozei întrebuinţate. Se tinde, pentru a înlătura pierderile de sulfură de carbon şi pentru a reduce formarea de produse secundare, aplicarea unui factor de presare cît mai mic posibil. În general presele cu scufundare permit realizarea unui factor de presare mai scăzut decît de exemplu presele cu sită, întrucît acestea sînt prevăzute cu prese cilindrice de mare presiune. Celulozele din foioase se pot presa mai bine decît celulozele din conifere. În mod normal se pot obţine la presele de scufundare, grade de presare pînă la 2,6—2,7. La presele cu sită, care nu dispun de dispozitive pentru presiune ridicată, factorii de presare cei mai scăzuţi se realizează la celuloze din conifere circa 3,4 şi la celuloze de fag circa 3,2. Presele cilindrice Sund-Impo, precum şi presele în formă de melc de construcţie specială permit să se atingă factorii de presare similari ca la presele de scufundare de pînă la 2,7.

X.1.3. *Calcularea mărimii şarjei*

După cum s-a relatat mai sus, capacitatea de umflare a celulozei în leşia alcalină este hotărîtoare pentru capacitatea presei de scufundare. Pentru a determina mărimea optimă a şarjei este deci necesar a se cunoaşte volumul specific de umflare a celulozei care se introduce [214]. Prin

aceasta se înţelege volumul unei anumite cantităţi de celuloză în stare umflată. Această valoare este identică cu retenţia de leşie în cm^3/g.

Numărul teoretic maxim al foilor de celuloză pe care o presă de scufundare o poate primi reiese din următoarea ecuaţie :

$$N_{max} = \frac{n \cdot L \cdot c}{S \cdot M} \times 10\,000$$

în care :

n este numărul de celule în presă ;
L — distanţa medie între plăcile presei, în cm ;
c — factor de contracţie (raportul între lăţimea şi înălţimea foii umflate faţă de cea iniţială) ;
S — volumul specific al celulozei umflate în cm^3/g la viteza de umplere cu leşie luată în considerare ;
M — greutatea pe m^2 de foaie de celuloză (atro), în g/cm^2.

La o presă cu de exemplu 30 celule, o distanţă între plăci de $L=10$ cm, un factor de contracţie de $c=0,85$, un volum de umflare de $S=6,1$ şi o greutate pe metru pătrat de $M=650$ reiese :

$$N_{max} = \frac{30 \cdot 10 \cdot 0,85}{6,1 \cdot 650} \times 10\,000 = 640 \text{ foi}$$

N_{max} înseamnă că tot volumul disponibil între foi este umplut de celuloza umflată. Luînd în considerare diferiţi factori nu se umplu la maximum celulele cu foi de celuloză, ci se intercalează un factor de siguranţă de obicei egal cu 25%. Practic se introduc :

$$N_{prac} = 0,75 \cdot N_{max} = 480 \text{ foi}$$

Pentru o singură celulă cu distanţă între plăci de 10 cm la o presă cu 30 celule, reies pentru umplere :

$$N_{prac.\ pe\ celul\breve{a}} = \frac{480}{30} = 16 \text{ foi.}$$

La un format de foaie de exemplu 60×80 se socoteşte şarja de celuloză din punct de vedere al greutăţii, după cum urmează :

$$\frac{60 \cdot 80}{10\,000} \times \frac{650}{1\,000} \times 480 = 150 \text{ kg.}$$

X.1.4. *Însuşirea de plutire a foilor de celuloză şi influenţa vitezei de umplere cu leşie*

Un fenomen des întîlnit şi foarte neplăcut la procedeul de alcalizare prin scufundare este aşa-numita plutire a foilor de celuloză. Foile de celuloză în această situaţie se ridică în parte peste nivelul leşiei la umplere a presei. Aceasta se poate întîmpla la pachete întregi de foi din unele

celule sau chiar a unor foi din cadrul pachetelor. Consecința acestui fenomen este o stoarcere neuniformă deoarece părțile de foi ieșite din celule nu sînt stoarse, ele formează după presare așa-zisele muchii moi sau ude. Stoarcerea neuniformă care rezultă are natural ca urmare o compoziție neuniformă a alcalicelulozei în foi, care la rîndul ei se răsfrînge mai departe defavorabil la xantogenare și în constituția viscozei. Compoziția neuniformă a alcalicelulozei deranjează în primul rînd la defibrarea care urmează.

Cauza plutirii o constituie aglomerările de aer între fibrele celulozice ale fiecărei foi, care se formează în locurile în care leșia este împiedicată în curgerea ei liberă. Aceasta se explică, după cum a arătat Bartunek prin tendința de împrăștiere a foilor. În acest fel se pot forma suprafețe de contact de diferite mărimi, între foi, unde nu pătrunde leșia și rămîn incluziuni de aer.

Manifestarea exterioară a acestor incluziuni între foi este apariția bulelor de aer la suprafața nivelului leșiei și după mai mult timp, de la umplerea presei cu leșie se spune că presa fierbe. Bulele de aer apar și cînd foile nu au început încă să plutească. Tendința de împrăștiere a foilor se bazează pe tensiunea orizontală în foi care acționează la umflare și se întăresc. Acest fenomen apare într-o măsură mai mică cînd foile de celuloză sînt în așa fel tăiate și puse în cada presei încît direcția de lungime a tragerii foii de celuloză pe mașina fabricii de celuloză este perpendiculară pe cada de presare [1, 214].

Prezintă tendință de împrăștiere în special celuloza cu foi neuniforme. Evitarea unor incluziuni de aer este astăzi ușurată prin canelurile imprimate la multe celuloze prin care aerul se poate evacua în sus. Natural că astfel de foi de celuloză profilată trebuie așezate în așa fel în căzile de scufundare, încît șanțurile să fie perpendiculare. Desăvîrșirea formei de trepte a limitei superioare a pachetelor de foi poate avea și o altă cauză decît plutirea amintită a unor foi singulare ; ea se poate datora și faptului că unele foi din pachete — de obicei cele din interior — sînt cuprinse integral de leșie.

Cantitatea de aer între fibrele celulozei în foaie care poate fi stabilită în laborator, este o măsură pentru determinarea tendinței de plutire a foii. Ea poate fi calculată [212—214] dacă se cunoaște umflarea celulozei, adică capacitatea ei de a primi leșie sau înălțimea de absorbție h_{ab} care reprezintă înălțimea în cm cu care leșia de alcalinizare crește într-un minut în foaia de celuloză și poate fi reprezentată prin următoarea ecuație :

$$h_{ab} = \frac{2{,}8\,\mu}{g\,(v \cdot 8 \cdot \eta + sv^2)}.$$

În această egalitate,

μ este tensiunea limită la suprafața leșiei ;
v — viteza de umplere cu leșie ;
η — viscozitatea leșiei ;
s — densitatea leșiei.

Ecuaţia este conformă cu observaţia că capacitatea de absorbţie dinamică este direct proporţională cu tensiunea superficială şi invers proporţională cu viteza de umplere cu leşie, cu viscozitatea şi greutatea specifică a leşiei.

După cum reiese din cele spuse, tendinţa de plutire a unei celuloze la alcalizarea prin scufundare nu este funcţie numai de constantele celulozei şi a leşiei, ci şi de un factor influenţabil şi anume de viteza de umplere cu leşie. Asta înseamnă cu alte cuvinte că se poate influenţa tendinţa spre plutire a celulozei prin alegerea vitezei de umplere a leşiei şi prin urmare se poate stabili o viteză de umplere la care tendinţa spre plutire a unei celuloze capătă o valoare minimă. După cercetările lui Ringström, viteza de umplere cu leşie este optimă cînd nivelul avansului de leşie în celuloză este de 1 cm faţă de leşia din cadă. Această viteză a leşiei se poate exprima ca „viteza ideală de umplere cu leşie" şi este în acelaşi timp viteză cea mai scăzută la care se produce o umflare corespunzătoare.

Pe baza acestor dependenţe s-a propus o metodă prin care se poate constata printr-o singură operaţie de lucru umflarea, înălţimea de absorbţie şi tendinţa de plutire la o viteză de umplere cu leşie cunoscută. Prin repetarea determinărilor la diferite viteze de umplere cu leşie, pot fi trasate curbe ale acestei valori, funcţie de viteza de umplere. Dacă la examinare se ia aceeaşi leşie cu concentraţie, temperatura, conţinutul de hemiceluloză cum se întrebuinţează în fabrică, se poate stabili prin aceasta pentru celuloza respectivă viteza ideală de umplere cu leşie şi mărimea corespunzătoare a şarjei.

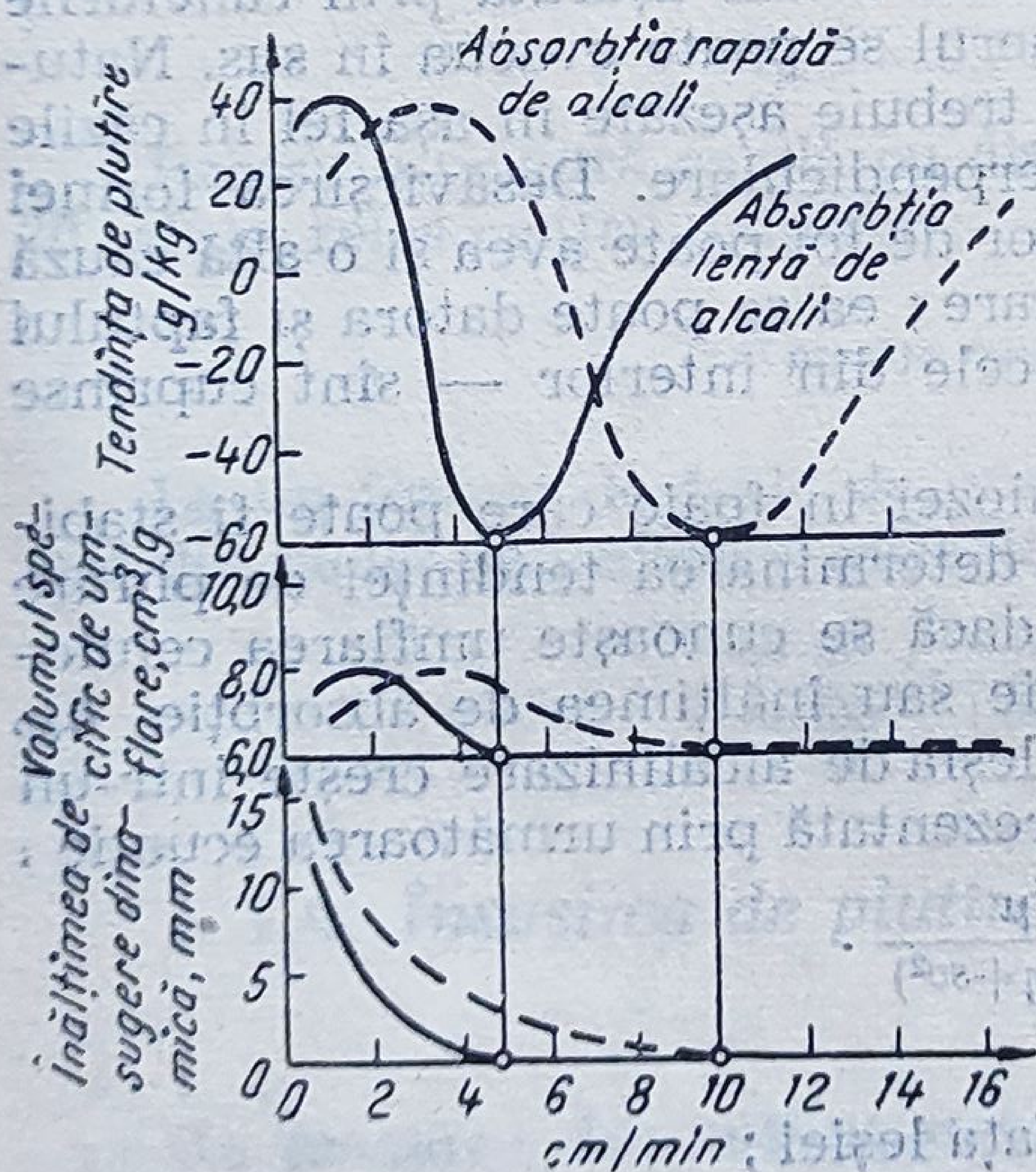


Fig. X.1. Criterii de scufundare a celulozelor cu viteze diferite de absorbţie a leşiei (după Ringström).

Rezultatul unui asemenea examen este reprezentat prin fig. X.1. Aici sînt prezentate însuşirile de scufundare a două celuloze care se deosebesc printr-o viteză diferită de primire a leşiei. Celuloza A are o viteză de primire redusă a leşiei, celuloza B una mare după cum reiese din curbele de absorbţie dinamică. Curba lasă să se recunoască uşor că la diferitele celuloze se poate stabili o viteză de umplere cu leşie, analog cu valoarea absorbţiei dinamice la care tendinţa de plutire este minimă. Pentru simplificare se admite că tendinţa de plutire şi umflare variază între limitele maxime şi minime, lucru ce în practică nu este totdeauna posibil. Pentru aprecierea unei celu-

loze necunoscute în privința însușirilor ei e recomandabil să se traseze toată curba așa cum este redată în fig. X.1 ; pe de altă parte este suficient la controlul curent al fabricației în cazul unor celuloze de calitate cunoscută, stabilirea cîtorva puncte ale curbei în jurul valorii minime sau a unei viteze anumite stabilite în practica de umplere cu leșie. Explicația teoretică pentru curbele care arată tendința de plutire este redată în literatură [1, 214].

În mod asemănător se poate determina influența unor condiții exterioare ca de exemplu temperatura și conținutul de hemi- al leșiei, precum și concentrația, viscozitatea și greutatea specifică care influențează și valoarea înălțimii de absorbție dinamică. Se va găsi că curbele se deplasează în direcția orizontală corespunzător diferitelor valori de absorbție dinamică.

X.1.5. *Influența tensiunii superficiale a leșiei*

Problemele mercerizării se complică dacă se schimbă tensiunea superficială a leșiei prin adăugarea unor agenți auxiliari tensioactivi. În unele uzine se lucrează cu agenți de umectare.

Părerile specialiștilor despre utilitatea acestor măsuri diferă mult unele de altele. Unitate de vederi există numai asupra faptului că prezența de agenți auxiliari superficiali activi prezintă avantaje pentru xantogenare, motiv pentru care alcaliceluloza este adesea stropită cu astfel de agenți. Cercetările în acest sens au dovedit că, curbele pentru tendința de plutire în prezența de agenți de umectare nu se deplasează numai orizontal spre minime, ci are loc și o deviere perpendiculară spre valori mai mari. Acest efect este desigur greu de explicat. În fig. X.2 este redată o analiză pentru două concentrații diferite ale unor agenți de umectare. Experiența a fost executată cu o celuloză cu o viteză mare de acceptare a leșiei care corespunde tipului B în fig. X.1. Pentru comparație este indicată curba pentru leșia liberă de agentul auxiliar tensioactiv. În conformitate cu ecuația redată anterior pentru mărimea absorbției dinamice

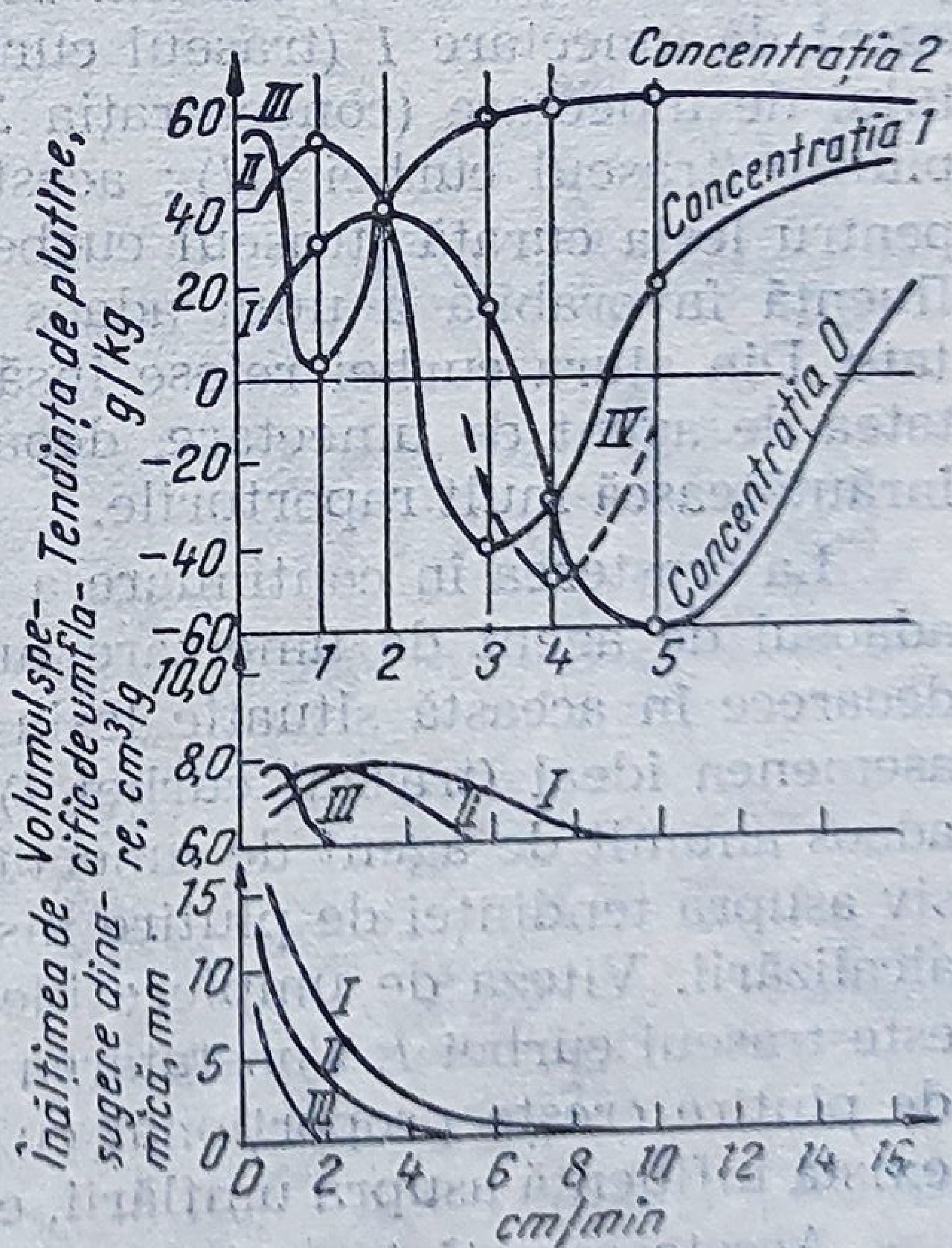


Fig. X.2. Criterii de scufundare a celulozei și influența tensiunii superficiale a leșiei (după Ringström).

aceasta va deveni la o anumită viteză de umplere cu leșie tot mai mică și va scădea pe măsura adaosului de substanță auxiliară, deci cu scăderea tensiunii superficiale, pînă la valoarea zero. Tot așa se deplasează minima curbelor de umflare ca și curbele tendinței de plutire spre stînga, către viteze mici de umplere cu leșie. În același timp se deplasează, după cum s-a mai spus minima curbelor tendinței de plutire perpendicular spre valori mai ridicate.

Fig. X.2 reprezintă curbe pentru cinci viteze diferite de umplere cu leșie. Ele pot fi interpretate în amănunt după cum urmează :

Viteza de umplere joasă *1*, corespunde vitezei ideale de umplere a leșiei pentru leșia cu concentrația agentului de umectare *2* (traseul curbei *III*). Cum curba este plasată în întregime în partea pozitivă și în plus toleranța vitezei de umplere este foarte mică, se poate conta în practică, în aceste condiții pe fenomenele de plutire. La leșia cu concentrația agentului de umectare *1* (traseul curbei *II*), precum și la o leșie liberă de substanțe auxiliare (traseul curbei *I*), alura curbei indică la viteza de umplere *1* o anumită tendință de plutire ; există o umflare ridicată și un avans mare al absorbției leșiei. Este îndoielnic dacă la aceasta viteza de umplere s-ar putea crea eventual printr-un adaos mare de agent auxiliar relații ideale.

La viteză de umplere *2*, ceva mai mare, curbele tendinței de plutire se întretaie pentru toate cele trei leșii într-un punct ; ea este deci pentru toate trei cazurile nepotrivită. Dacă se crește viteza de umplere mai mult (viteza de umplere *3*) rezultă relații ideale pentru leșie cu conținut de agent de umectare *1* (traseul curbei *II*). La creșterea concentrației agentului de umectare (concentrația *2*) rezultă direct o tendință puternică de plutire (traseul curbei *III*) ; acesta este valabil deși nu atît de grăitor și pentru leșia curată (traseul curbei *I*). În acest mod se constată deci o influență favorabilă a unui adaos de agent auxiliar într-o anumită cantitate. Din alura curbei reiese însă că este necesar a controla precis cantitatea de agent de umectare, deoarece prea mult sau prea puțin, poate să înrăutățească mult raporturile.

La creșterea în continuare a vitezei de umplere (viteza de umplere *4*), adaosul de agent de umectare nu aduce în nici un caz o îmbunătățire, deoarece în această situație leșia liberă de agent auxiliar se comportă de asemenea ideal (traseul curbei *I*). Curba *IV* punctată arată că există un adaos anumit de agent de umectare foarte scăzut care nu acționează decisiv asupra tendinței de plutire însă, poate fi în general de folos în privința alcalizării. Viteza de umplere ideală pentru leșia liberă de agent auxiliar este traseul curbei *I*. Constatarea interesantă că la această viteză, tendința de plutire crește proporțional cu adaosul de agent de umectare, și că nu există influență asupra umflării, este destul de curioasă.

Aceste cercetări au dovedit că se poate influența tendința de plutire a celulozei la alcalizare prin adaos de agenți activi de suprafață atît în sens pozitiv cît și în sens negativ. Practica a arătat că dacă se obțin efecte

favorabile printr-un adaos de agent de umectare atunci sînt suficiente adaose în concentraţii foarte mici din acesta, între 0,01 şi 0,05%. Concentraţii mai ridicate chiar şi de 10 ori nu produc nici o îmbunătăţire.

X.1.6. *Uniformitatea alcalizării*

Din cele expuse mai sus reiese că uniformitatea alcalizării este influenţată de o serie întreagă de factori şi condiţii.

O alcalizare neuniformă a foilor de celuloză se poate observa deja cu ochiul liber datorită faptului că părţi ale foilor de celuloză prezintă porţiuni galbene sau lasă să se vadă pe unele zone ale suprafeţei lor structura iniţială. Analiza chimică a unor asemenea porţiuni de foi deosebite arată un conţinut redus de alcalii în schimb, prezintă un conţinut esenţial mai mare de hemiceluloză şi devierile cele mai mari de la datele normale de analiză se întîlnesc în foile centrale din pachetele de celuloză. Acest fenomen este ilustrat în fig. X.3. Se prezintă analiza celor 15 foi ale unui pachet. Se vede limpede cum conţinutul de alcali devine mai mic, iar hemiceluloza creşte de la foile exterioare spre cele interioare. Valori extreme se află în foaia a opta.

Această stare de lucru dovedeşte că în procesul de alcalizare, leşia se revarsă de la suprafaţa pachetelor de foi către foile din mijloc cînd concentraţia lor de pe urma preluării de alcalii de către foi devine din ce în ce mai mică în timp ce conţinutul de hemiceluloză creşte mereu, iar hemiceluloza dizolvată din foi este transportată cu leşia către mijlocul pachetelor. Această direcţie de revărsare a leşiei este explicabilă numai atunci cînd drumul de transport al leşiei considerat ca normal între marginile laterale şi cele de jos ale foilor de celuloză care permite o revărsare a leşiei paralel la suprafeţele foilor nu este blocat.

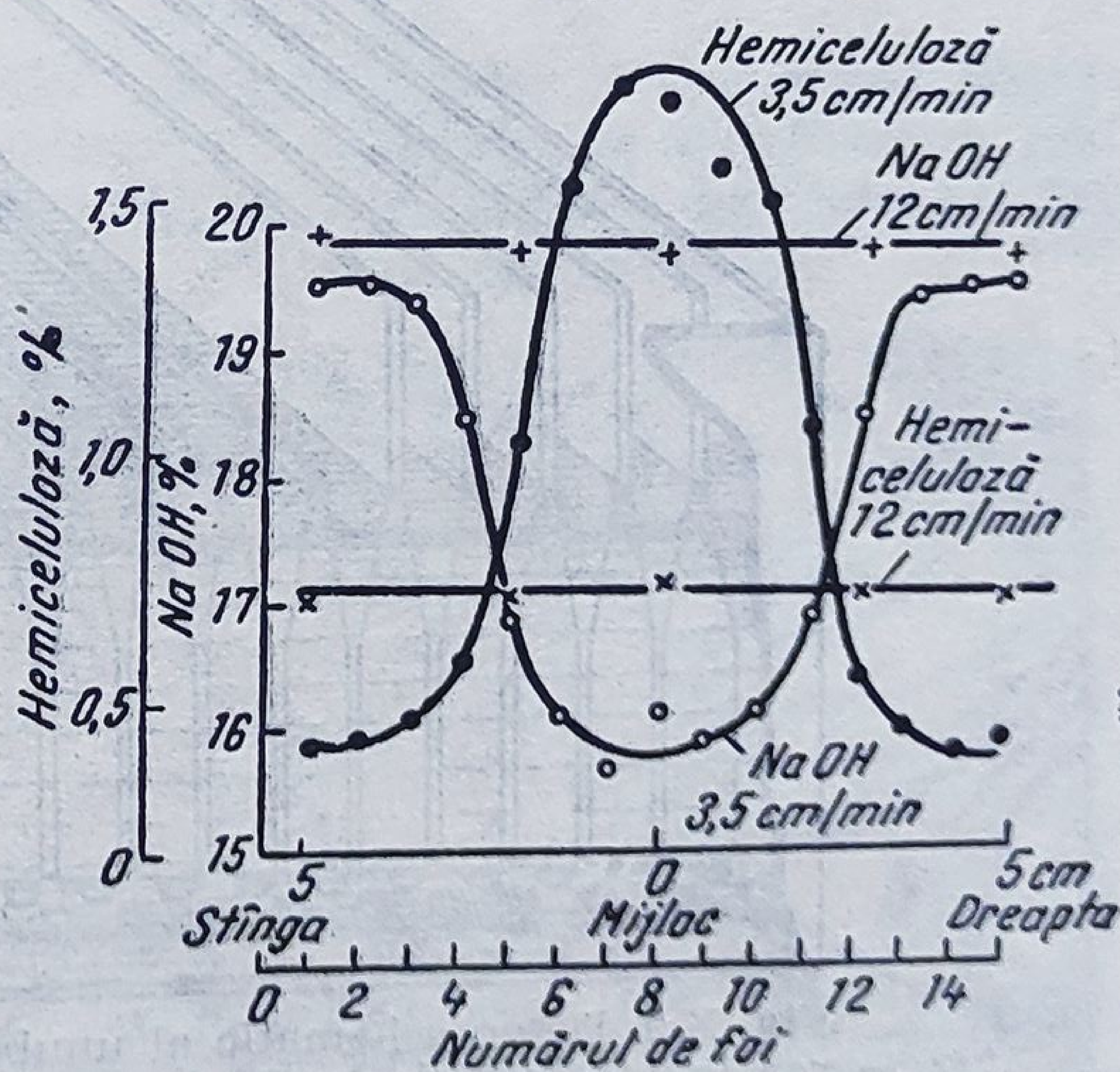


Fig. X.3. Concentraţia în alcalii şi hemiceluloză funcţie de distanţa de la mijlocul unui pachet de foi într-o celulă a presei de scufundare, la două viteze diferite de umplere cu leşie (după Ringström).

Această posibilitate există la o viteză redusă de umplere a leşiei. După cum se vede din desenul schematic din fig. X.4 drumurile de transport se încheie în acest caz între foi prin umflarea celulozei şi drumurile de transport de forma

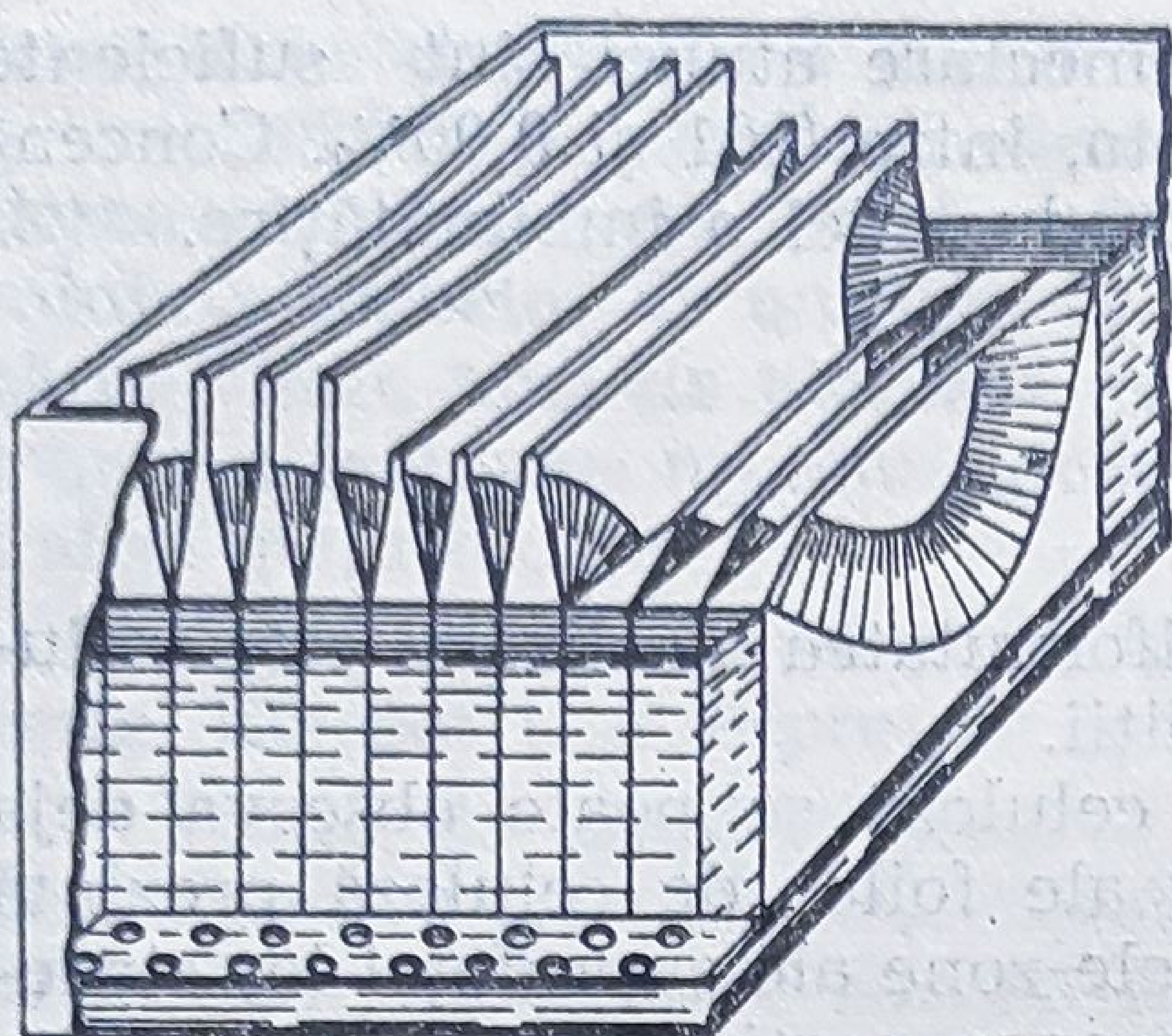


Fig. X.4. Desen schematic al unui pachet de foi la scufundare în condiții neideale. Absorbția prea mare produce o umflare conică a foii de celuloză peste nivelul leșiei și astfel oprește leșia să ajungă în părțile centrale ale foilor.

unor conuri încă deschise, sînt situate deasupra nivelului leșiei. Dacă se mărește viteza de umplere cu leșie la valoarea ideală, atunci celuloza nu poate să se umple atît de repede cum arată fig. X.5 și drumurile de transport de forma unor conuri rămîn încă deschise sub nivelul leșiei.

Dacă există aceste relații, atunci viteza de curgere a leșiei între foi este determinată de secțiunea transversală a drumurilor de transport între acestea ca și de viscozitatea leșiei. S-a stabilit ca necesar că viteza de curgere să nu întreacă o valoare maximă anumită, situație care se atinge ușor dacă se alege o viteză nu prea mare de umplere a leșiei. Situația se poate prezenta în special nefavorabil la celuloză cu o capacitate mare de absorbție capilară, la care și viteza ideală de umplere a leșiei la concentrații normale poate fi prea mare.

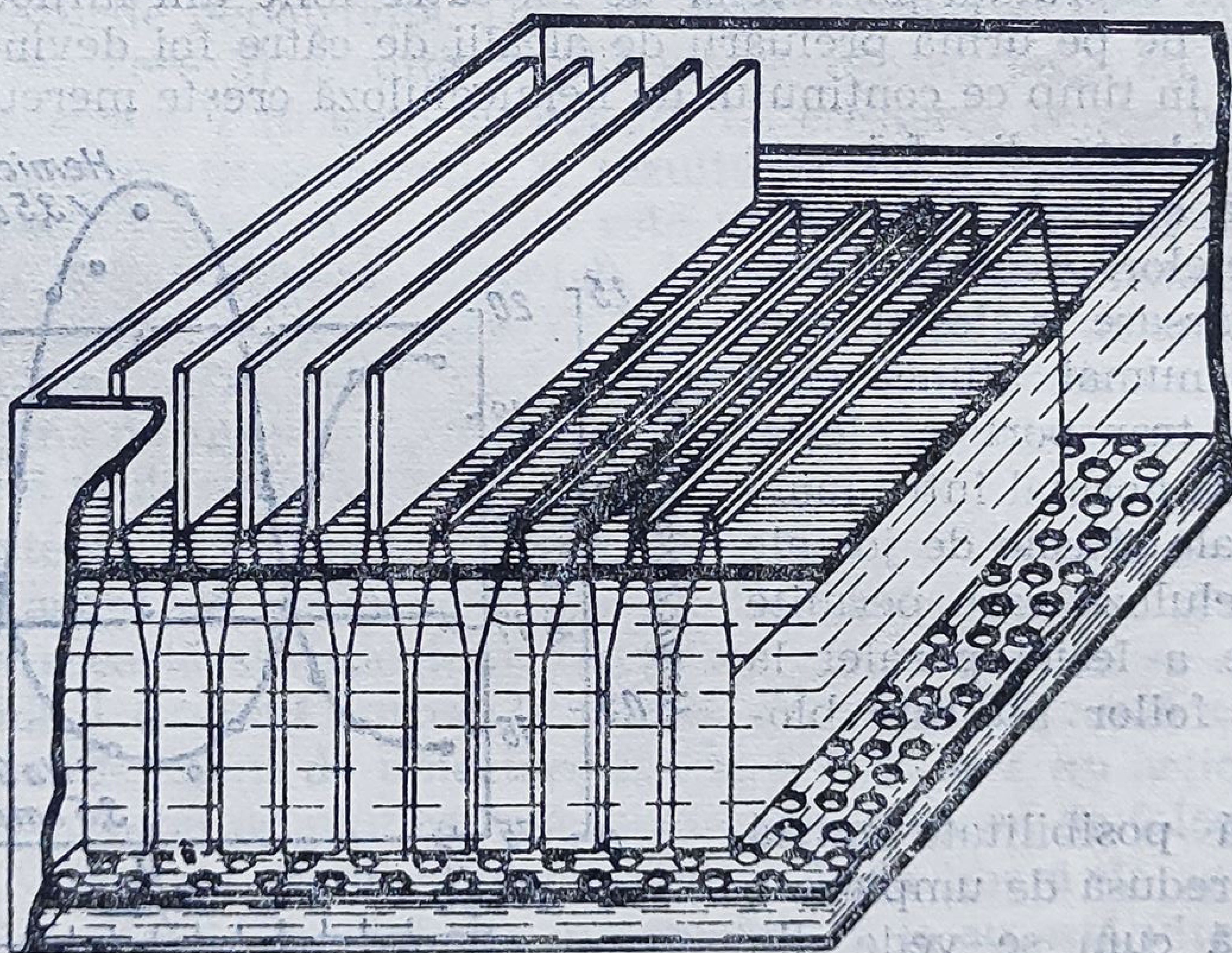


Fig. X.5. Desen schematic al unui pachet de foi la scufundarea în condiții ideale. Se formează un sistem de canale prin care leșia poate ajunge în toate părțile pachetului.

Se pot obține în acest caz relații mai favorabile, dacă se înjumătățesc foile vertical și se expun în cada de scufundare două jumătăți de foi, una

lîngă alta pentru a înjumătăți astfel și drumurile de transport pentru leșie. În loc de foi înjumătățite, se pot întrebuința și foi cărora li s-a impregnat la mijloc o dungă separatoare prin care foaia poate să se rupă la umflare. În ceea ce privește viscozitatea leșiei, ea este în funcție de temperatura și de conținutul de hemiceluloză. Temperatura mai înaltă diminuează viscozitatea, deci favorizează viteza de curgere, conținutul mai mare de hemiceluloză crește viscozitatea și micșorează viteza de curgere. Acești doi factori acționează deci unul contra altuia. Trebuie deci observați și respectați o serie întreagă de factori pentru a asigura condiții optime la alcalizare prin scufundare.

X.1.7. *Analiza foilor de celuloză alcalizată*

Pentru controlul uniformității alcalizării este suficient să se scoată după stoarcere o foaie de celuloză din mijloc și să se efectueze analiza acesteia. Metoda elaborată de Ringström și colaboratori constă în aceea că se împarte foaia în dimensiuni 60×80 cm, după cum arată fig. X.6 în 48 pătrate egale și din mijlocul lor se ștanțează epruvete de probă rotunde. În aceste probe se determină conținutul de alcalii. Rezultatele obținute cu o celuloză cu absorbție rapidă pentru care s-a creat o viteză de umplere cu leșie ideală de 10—12 cm/min se prezintă în tabelul X.1, iar în tabelul X.2 se dă analiza pentru probele unei foi de celuloză înjumătățită introdusă în cadă.

Valorificarea statistică a ambelor tabele permite următoarele observații: foile înjumătățite redau în medie un conținut de alcalii ceva mai mare decît foile întregi și, după cum reiese din valoarea de dispersie însemnată cu *s*, conținutul de alcali în foaie este mai uniform.

S-a observat la procesul de scufundare a foilor întregi o formare clară de trepte la marginea de deasupra a pachetelor de foi, precum și o anumită tendință de plutire; pachetele cu foile înjumătățite nu prezintă acest fenomen.

Filtrabilitatea viscozei în cazul foilor întregi este mai puțin bună decît în cazul viscozei din foi înjumătățite. Pentru practică trebuie știut de la care valoare a coeficientului de dispersie nu se mai obține o viscoză corespunzătoare.

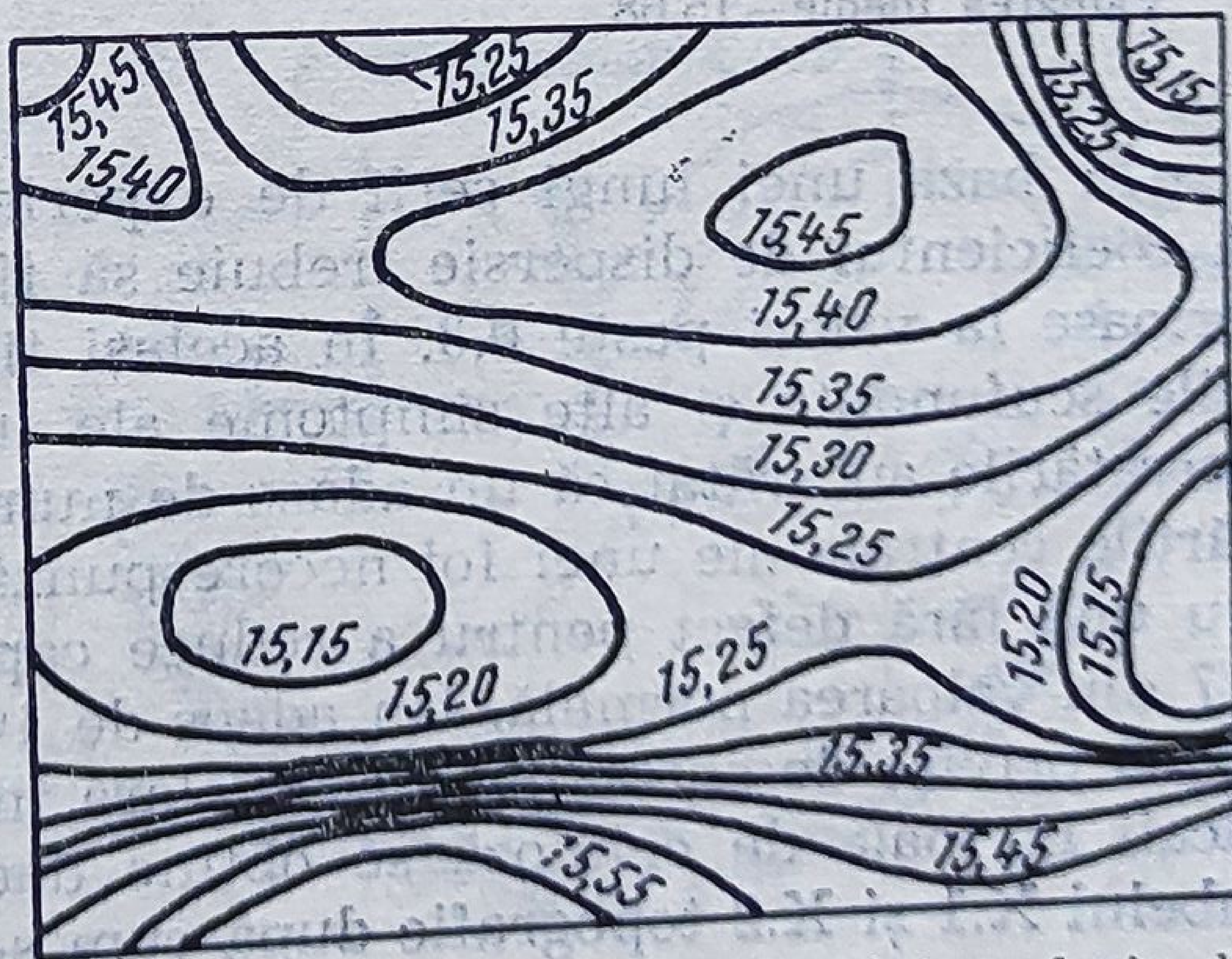


Fig. X.6. Distribuția alcaliilor într-o foaie de celuloză muiată, ca o foaie întreagă redată topografic.

TABELUL X.1

Conţinutul de alcalii (g NaOH la 100 g alcaliceluloză) în cele 48 probe dintr-o alcaliceluloză

	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma
1	15,39	15,27	15,15	15,25	15,46	15,38	15,41	15,02	122,43
2	15,43	15,42	15,46	15,54	15,49	15,39	15,36	15,30	123,39
3	15,22	15,29	15,22	15,23	15,39	15,35	15,36	15,39	122,45
4	15,21	15,19	15,18	15,18	15,25	15,25	15,16	15,04	121,46
5	15,21	15,16	15,14	15,07	15,30	15,24	15,34	15,42	121,88
6	15,47	15,53	15,59	15,57	15,61	15,49	15,38	15,42	124,05
Suma	91,93	91,86	91,84	91,84	92,50	92,10	92,01	91,59	735,67

Valoarea medie=15,33

TABELUL X.2

Conţinutul de alcalii (g NaOH la 100 g alcaliceluloză) în cele 48 probe ale unei foi de celuloză înjumătăţită pusă în presa de scufundare

	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma
1	15,79	16,07	15,75	15,73	15,78	15,79	15,83	15,81	126,55
2	15,70	15,68	15,73	15,63	15,64	15,75	15,71	16,62	125,44
3	15,76	15,63	15,63	15,58	15,66	15,69	15,70	15,68	125,33
4	15,58	15,68	15,64	15,62	15,67	15,73	15,72	15,70	125,34
5	15,64	15,69	15,67	15,68	15,62	15,71	15,73	15,67	125,41
6	15,64	15,59	15,59	15,72	15,62	15,57	15,56	15,43	125,72
Suma	94,11	94,34	94,01	93,86	93,99	93,22	94,25	93,91	752,79

Valoarea medie=15,68

În baza unei lungi serii de experienţe, Ringström a tras concluzia că coeficientul de dispersie trebuie să fie sub 0,1 şi că rezultă tulburări serioase la valori peste 0,3. În acelaşi timp apar clar şi pete galbene pe foile scufundate şi alte simptome ale unei alcalizări necorespunzătoare. Cercetările au arătat că un adaos de numai 0,1% alcaliceluloză scoasă din părţile centrale ale unei foi necorespunzător alcalizate este suficient pentru una fără defect pentru a reduce capacitatea de filtrare a viscozei la 1/7 din valoarea normală. Un adaos de 1% face viscoze practic de nefolosit. O privire de ansamblu foarte clară în ceea ce priveşte repartizarea de alcali în foaia de celuloză se obţine dacă se aplică valorile reunite din tabelul X.1 şi X.2 topografic după cum s-a făcut în fig. X.6 şi X.7.

O analiză completă executată în forma descrisă durează prea mult, pe de altă parte, este posibil să apară şi deficienţe determinate de presă ca de

exemplu cele datorite plăcilor de presare deformate sau dispozitivului de intrare a leşiei construit necorespunzător.

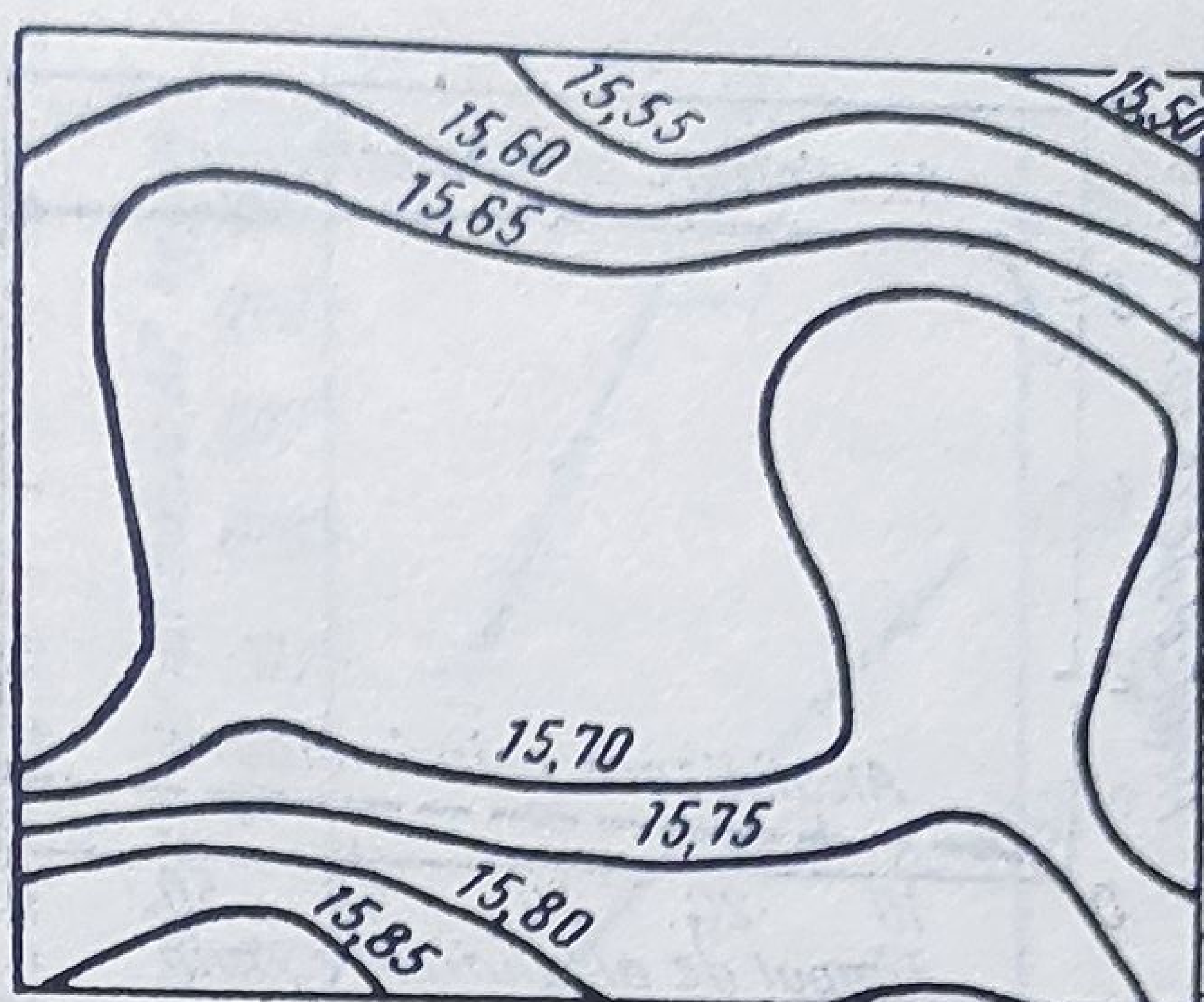


Fig. X.7. Distribuţia alcaliilor într-o foaie de celuloză muiată sub formă înjumătăţită, redată topografic.

Pentru un control curent este suficientă analiza cîtorva probe din părţile centrale ale foilor cufundate în comparaţie cu mijlocul din probe, care au fost scoase din poziţii uşor accesibile pentru leşie, de exemplu, jos lateral.

În funcţie de scop, analiza se execută ştanţîndu-se din foile de alcaliceluloză felii de o mărime care să se potrivească exact într-un vas de filtrare de sticlă (de ex. de 30 cm diametru) aşa încît neutralizarea alcaliilor (cu acid sulfuric diluat), spălarea şi uscarea să se poată face imediat în acest vas. Prin cîntărire se determină greutatea celulozei şi conţinutul de alcalii.

X.2. Alcalizarea prin amestecare

Generalităţi. La alcalizarea prin înmuiere, celuloza se introduce în recipiente potrivite umplute cu leşie alcalizată şi amestecată pînă la omogenizare. Amestecul obţinut este dirijat către prese prin care se îndepărtează leşia în exces.

Figura X.8 arată schematic modul de lucru al unei asemenea prese. După cum reiese din figură, amestecul este împins într-un jgheab care se află sub rulourile presei de stoarcere şi apoi este ridicat în sus în spaţiul dintre jgheaburile de stoarcere rotative perforate, stoarsă şi eliberată de excesul de leşie. Alcaliceluloza rămîne în vas sub o presiune redusă. Stratul de alcaliceluloză formată se scoate printr-un saltăr şi este condus la prelucrarea în continuare. Procedeul este în principiu con-

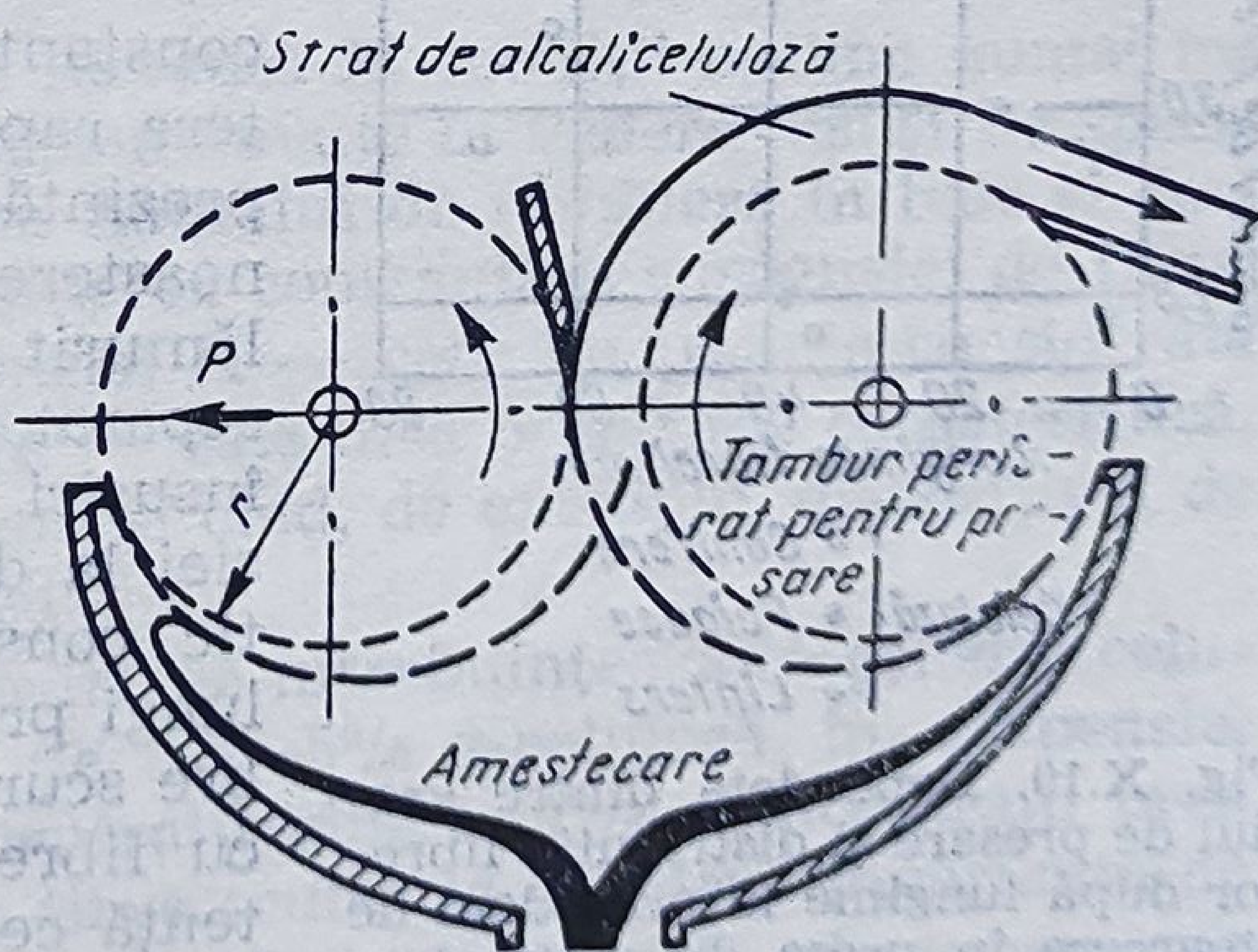


Fig. X.8. Schema îndepărtării leşiei din alcaliceluloză în presa Sund-Impco.

exemplu cele datorite plăcilor de presare deformate sau dispozitivului de intrare a leşiei construit necorespunzător.

Pentru un control curent este suficientă analiza cîtorva probe din părţile centrale ale foilor cufundate în comparaţie cu mijlocul din probe, care au fost scoase din poziţii uşor accesibile pentru leşie, de exemplu, jos lateral.

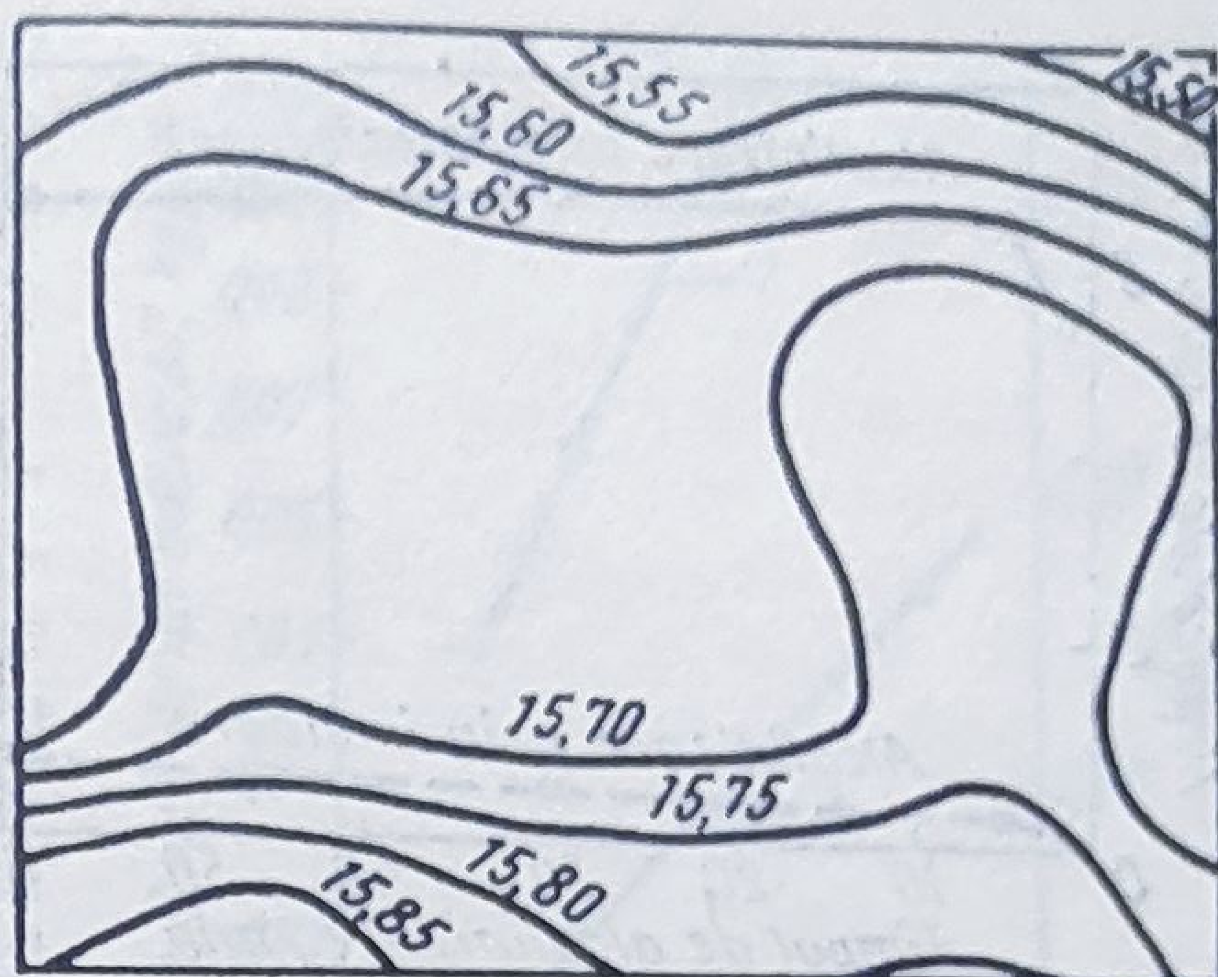


Fig. X.7. Distribuţia alcaliilor într-o foaie de celuloză muiată sub formă înjumătăţită, redată topografic.

În funcţie de scop, analiza se execută ştanţîndu-se din foile de alcaliceluloză felii de o mărime care să se potrivească exact într-un vas de filtrare de sticlă (de ex. de 30 cm diametru) aşa încît neutralizarea alcaliilor (cu acid sulfuric diluat), spălarea şi uscarea să se poată face imediat în acest vas. Prin cîntărire se determină greutatea celulozei şi conţinutul de alcalii.

X.2. Alcalizarea prin amestecare

Generalităţi. La alcalizarea prin înmuiere, celuloza se introduce în recipiente potrivite umplute cu leşie alcalizată şi amestecată pînă la omogenizare. Amestecul obţinut este dirijat către prese prin care se îndepărtează leşia în exces.

Figura X.8 arată schematic modul de lucru al unei asemenea prese. După cum reiese din figură, amestecul este împins într-un jgheab care se află sub rulourile presei de stoarcere şi apoi este ridicat în sus în spaţiul dintre jgheaburile de stoarcere rotative perforate, stoarsă şi eliberată de excesul de leşie. Alcaliceluloza rămîne în vas sub o presiune redusă. Stratul de alcaliceluloză formată se scoate printr-un saltăr şi este condus la prelucrarea în continuare. Procedeul este în principiu con-

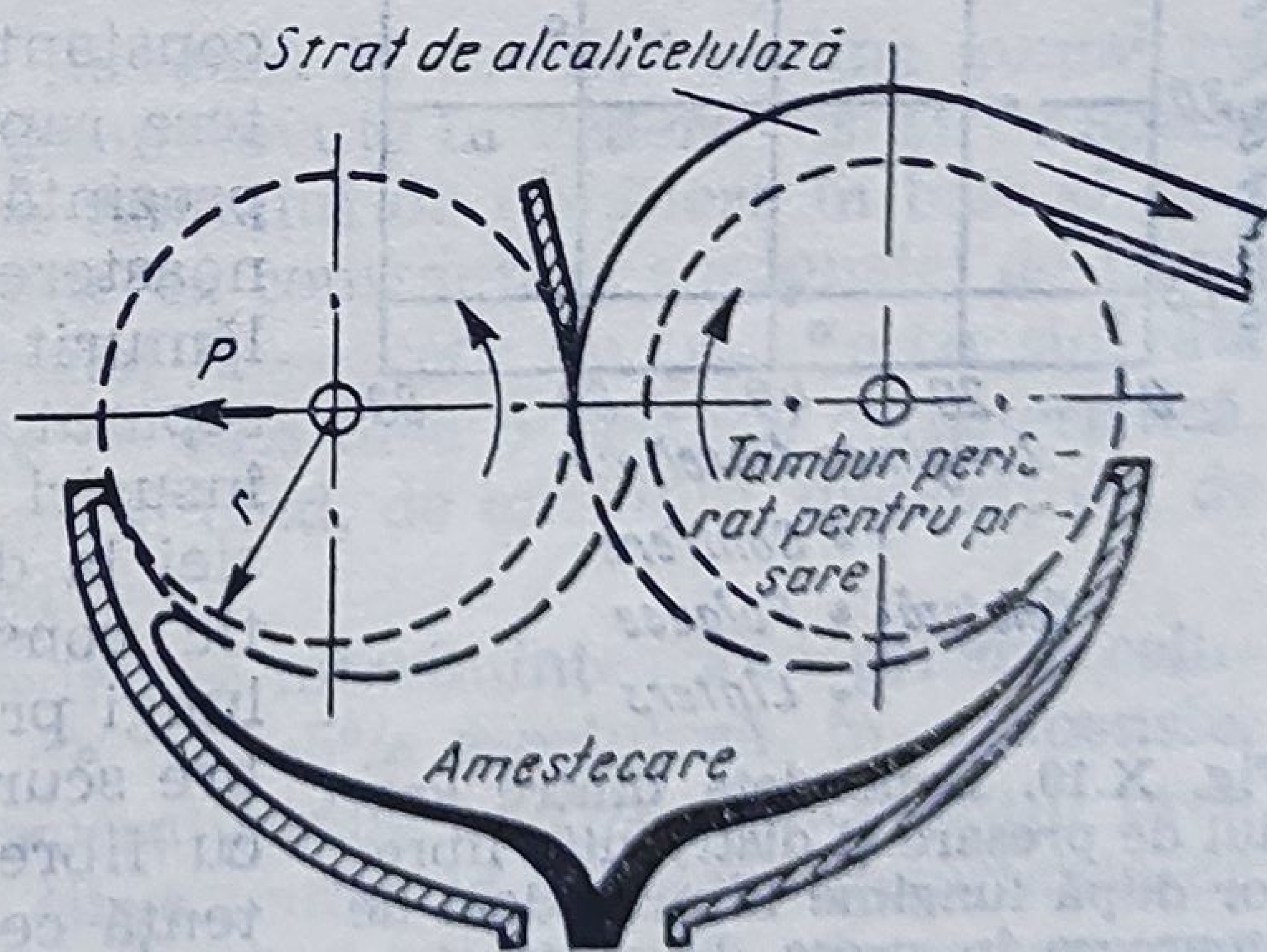


Fig. X.8. Schema îndepărtării leşiei din alcaliceluloză în presa Sund-Impco.

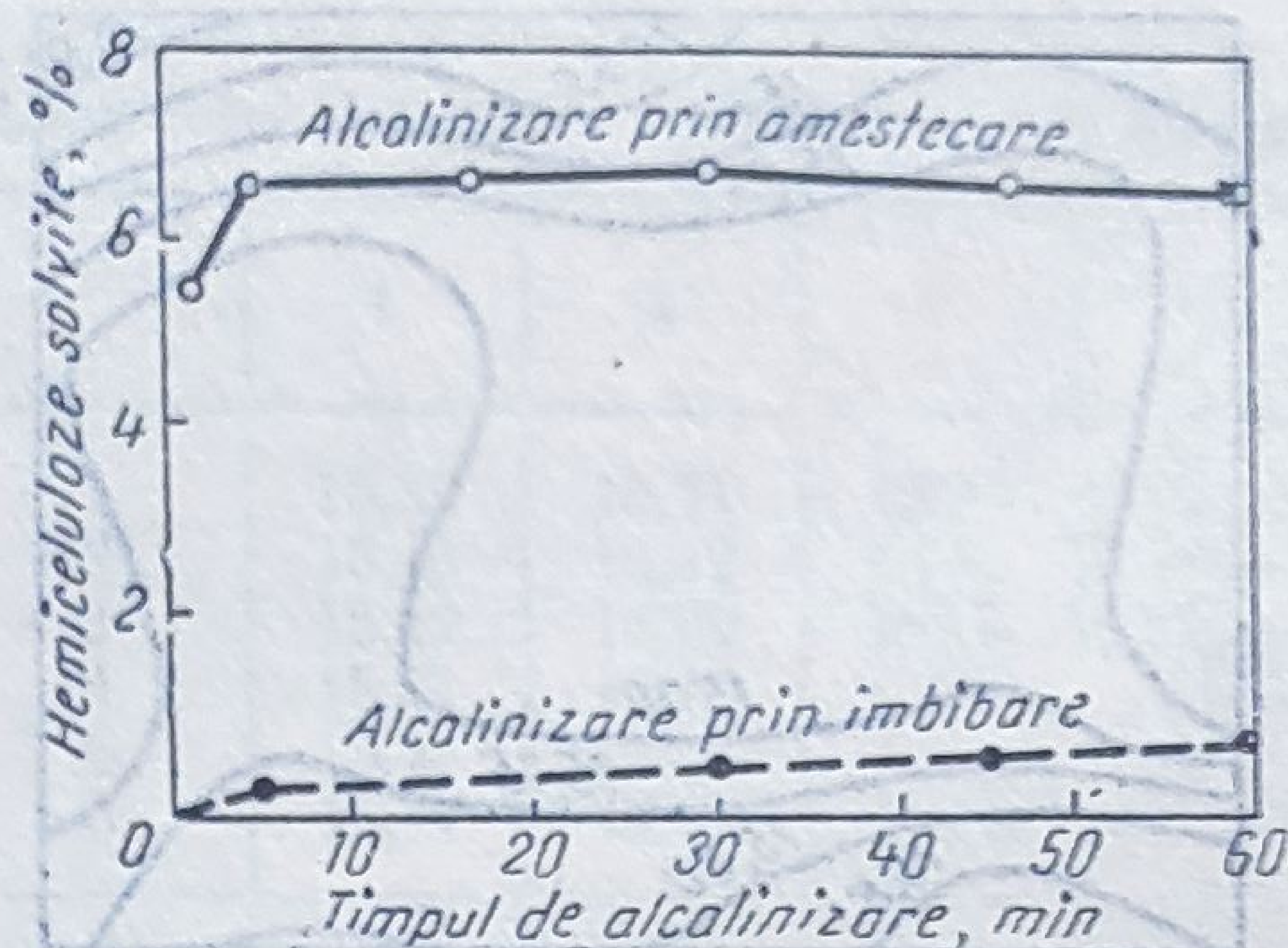


Fig. X.9. Îndepărtarea hemicelulozei la alcalizarea prin scufundare și prin înmuiere (după Dörr).

tinuu. Celuloza se introduce automat în alcalizator și suspensia de alcaliceluloză este condusă automat și continuu către prese, printr-o pompă de dozare.

În afară de modul de lucru continuu, alcalizarea în suspensie are avantajul față de alcalizarea prin scufundare al unei bune îndepărtări a hemicelulozei după cum se vede în figura X.9 [215]. În cazul unei prelucrări ceva mai mare de alcalii [216] alcalizarea prin muiere determină anumite dificultăți față de alcalizarea prin scufundare în ceea ce privește uniformitatea stoarcerii la care mai este de menționat că diferite celofibre opun mari rezistențe la îndepărtarea excesului de leșie.

După cum reiese din descrierea de la punctul X.1, procesul de scufundare este mult influențat de structura foii de celuloză, în timp ce procesul de înmuiere este funcție de particularitatea fibrelor. Pentru lucru fără deranjamente a presei și o exploatare optimă a mașinilor este fără îndoială de un interes deosebit comportarea celulozei la defibrare și alcalinizare și în special la evacuarea leșiei către presă așa-zisa comportare la drenaj. La cele mai multe construcții de presă, excesul de leșie este transportat într-un timp destul de scurt și legat de aceasta, este determinat procesul de stoarcere propriu-zis. Este ușor de înțeles că predarea leșiei la diferențe de presare mai mari, constante, cît și la cele mai mari și cu creștere rapidă — numite și cu drenaj — reprezintă parametrii importanți în cunoașterea celulozei. Nu este însă complet lămurit dacă aceste procedee pot fi privite separat una de alta. Pe cînd așa-numitele însușiri de drenare (adică îndepărtarea leșiei la diferențe de presiune mici și practic constante) ale unei celuloze cu fibre lungi prin comparație cu o celuloză cu fibre scurte sînt vizibil superioare, celuloza cu fibre scurte are de multe ori o rezistență ceva mai mică la stoarcere (vezi figura X.10). Acest fapt a fost arătat de Treiber și colaboratori la o presă continuă de laborator. Presiunea de lucru necesară

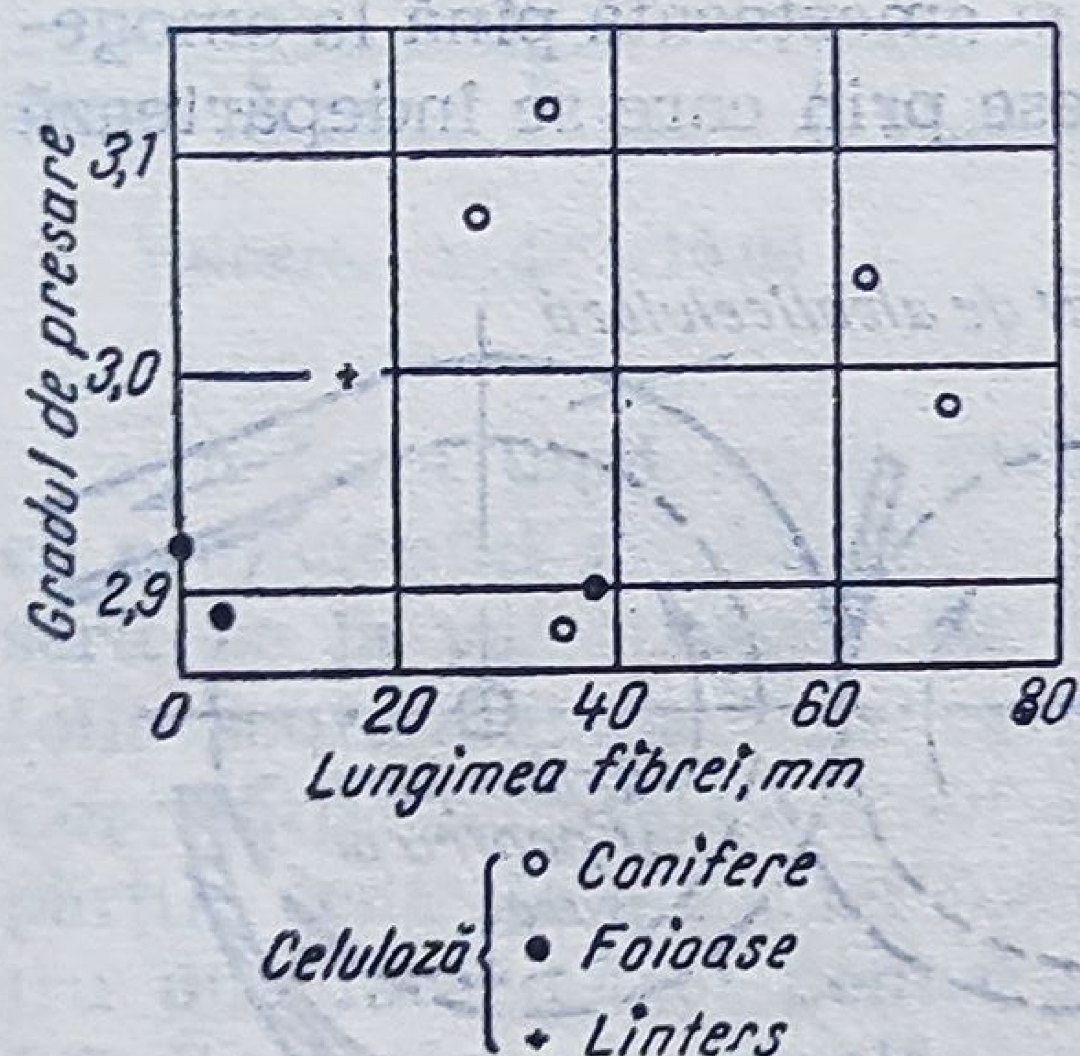


Fig. X.10. Dependeța dintre gradul de presare și distribuția fibrelor după lungime la procedeul de stoarcere în presa de scufundare la stoarcerea prin presare constantă pentru conifere, foioase și linters.

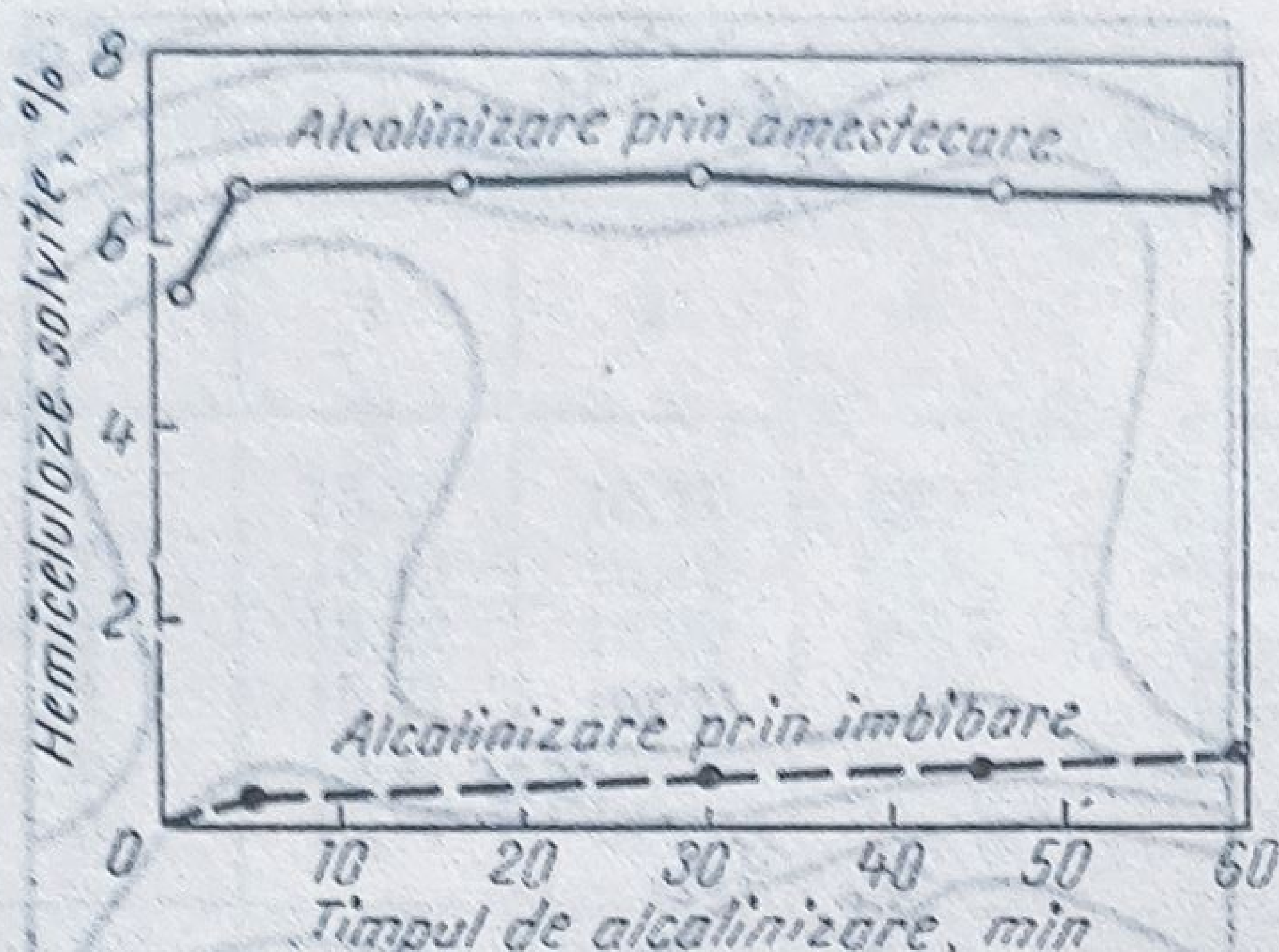


Fig. X.9. Îndepărtarea hemicelulozei la alcalizarea prin scufundare şi prin înmuiere (după Dörr).

tinuu. Celuloza se introduce automat în alcalizator şi suspensia de alcalicelulozǎ este condusǎ automat şi continuu cǎtre prese, printr-o pompǎ de dozare.

În afarǎ de modul de lucru continuu, alcalizarea în suspensie are avantajul faţǎ de alcalizarea prin scufundare al unei bune îndepǎrtǎri a hemicelulozei dupǎ cum se vede în figura X.9 [215]. În cazul unei prelucrǎri ceva mai mare de alcalii [216] alcalizarea prin muiere determinǎ anumite dificultǎţi faţǎ de alcalizarea prin scufundare în ceea ce priveşte uniformitatea stoarcerii la care mai este de menţionat cǎ diferite celofibre opun mari rezistenţe la îndepǎrtarea excesului de leşie.

Dupǎ cum reiese din descrierea de la punctul X.1, procesul de scufundare este mult influenţat de structura foii de celulozǎ, în timp ce procesul de înmuiere este funcţie de particularitatea fibrelor. Pentru lucru fǎrǎ deranjamente a presei şi o exploatare optimǎ a maşinilor este fǎrǎ îndoialǎ de un interes deosebit comportarea celulozei la defibrare şi alcalinizare şi în special la evacuarea leşiei cǎtre presǎ aşa-zisa comportare la drenaj. La cele mai multe construcţii de presǎ, excesul de leşie este transportat într-un timp destul de scurt şi legat de aceasta, este determinat procesul de stoarcere propriu-zis. Este uşor de înţeles cǎ predarea leşiei la diferenţe de presare mai mari, constante, cît şi la cele mai mari şi cu creştere rapidǎ — numite şi cu drenaj — reprezintǎ parametrii importanţi în cunoaşterea celulozei. Nu este însǎ complet lǎmurit dacǎ aceste procedee pot fi privite separat una de alta. Pe cînd aşa-numitele însuşiri de drenare (adicǎ îndepǎrtarea leşiei la diferenţe de presiune mici şi practic constante) ale unei celuloze cu fibre lungi prin comparaţie cu o celulozǎ cu fibre scurte sînt vizibil superioare, celuloza cu fibre scurte are de multe ori o rezistenţǎ ceva mai micǎ la stoarcere (vezi figura X.10). Acest fapt a fost arǎtat de Treiber şi colaboratori la o presǎ continuǎ de laborator. Presiunea de lucru necesarǎ

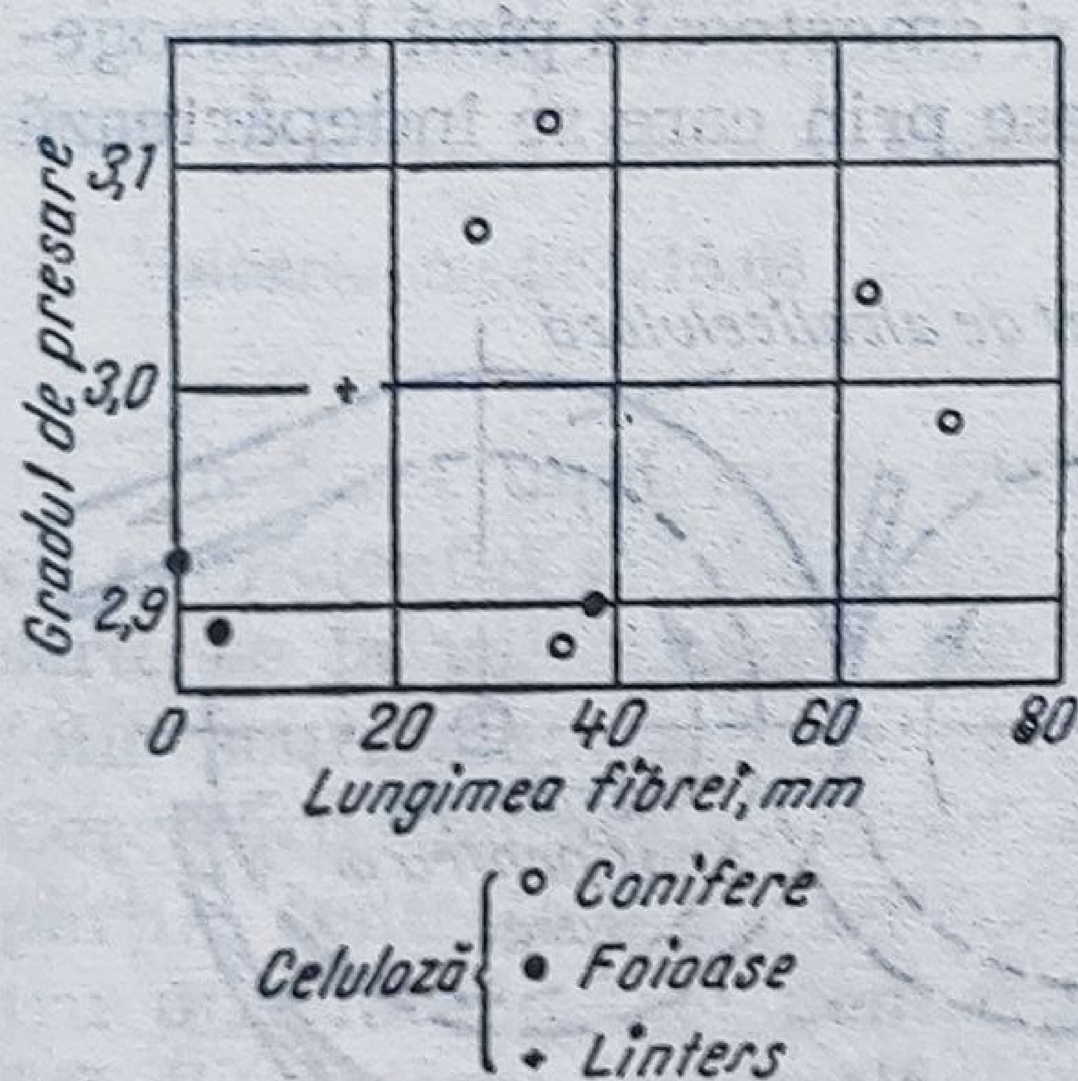


Fig. X.10. Dependeţa dintre gradul de presare şi distribuţia fibrelor dupǎ lungime la procedeul de stoarcere în presa de scufundare la stoarcerea prin presare constantǎ pentru conifere, foioase şi linters.

pentru stoarcerea păturii de fibre ce se formează în rulourile de stoarcere la o valoare dorită de presare este la celuloza de foioase mai mare decît la celuloza de conifere.

Mathes [217] a mai arătat că la presiunea de umflare, acțiunea ce se opune stoarcerii este la celuloza de conifere mai mare decît la celulozele de fag (fig. X.11). Dar nu numai lungimea de fibră este singura decisivă, ci și alți factori morfologici joacă un rol. Dispersarea, măcinarea sau conținutul ridicat de fibre zero scad capacitatea de presare a celulozei. Presarea mai proastă se observă și după albirea prea accentuată și adesea, la celuloza umedă.

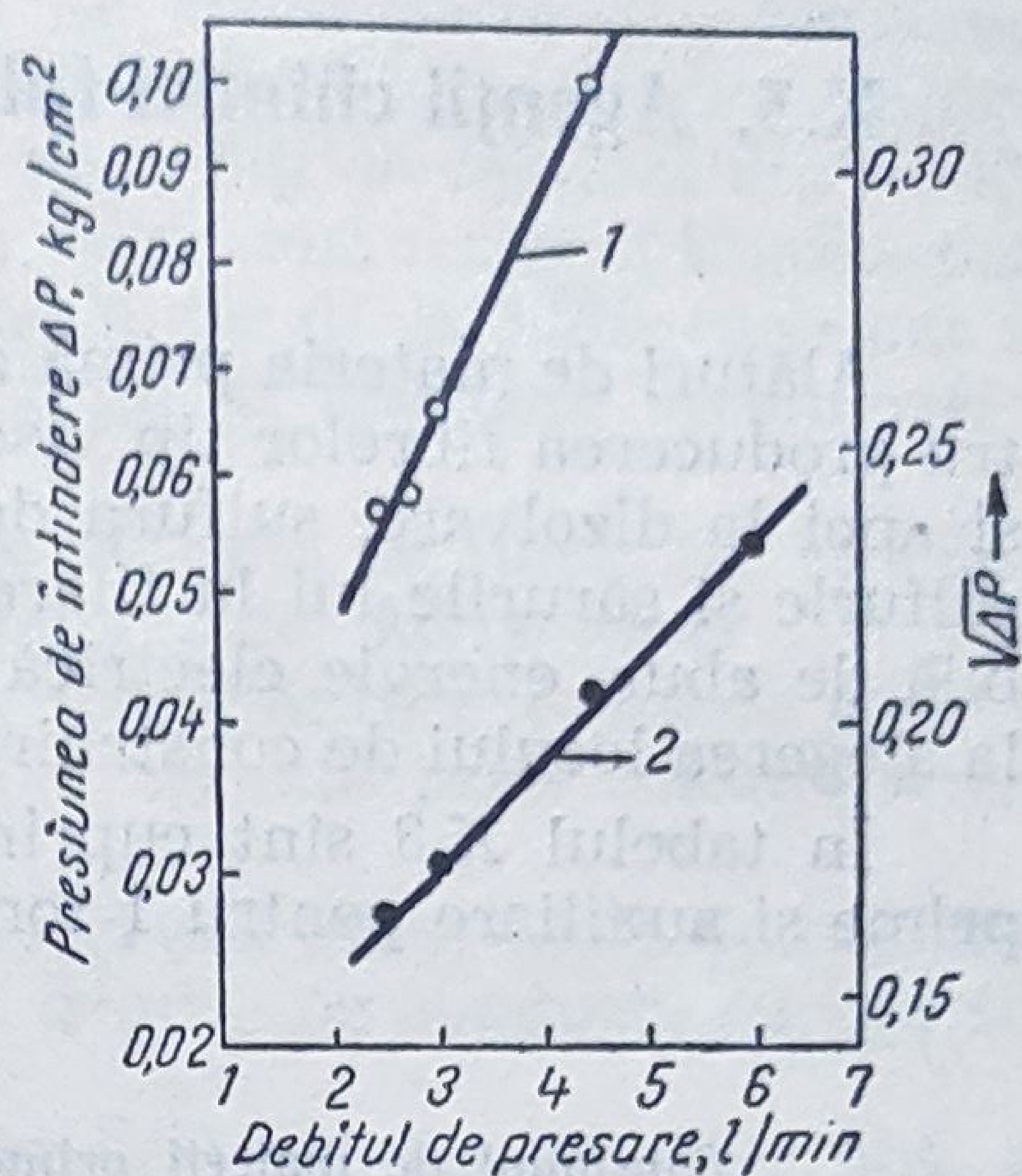


Fig. X.11. Modificarea presiunii băii în funcție de debitul de uscare la un conținut de celuloză menținut constant din alcaliceluloză cu fibra scurtă și lungă. Temperatura suspensiei 40 °C, concentrația suspensiei 4% α-celuloză în alcaliceluloză 33%:
1 — celuloză de eucalipt; 2 — celuloză din pin sudic.

Aceste observații indică că trebuie făcută deosebirea între noțiunea de procedeu de drenare — adesea numită și *procedeu de filtrație* — și drenare prin presă, numită și *procedeu de stoarcere*.

Prezintă importanță și capacitatea de dispersare a celulozei în leșie deoarece de aceasta depinde uniformitatea alcalicelulozei dacă ea conține aglomerări, atunci stoarcerea decurge neregulat, presiunea de leșie variază mai mult și se obține o pătură de alcaliceluloză neuniformă. Aceste aglomerări prezintă adesea o altă reținere de alcalii, sînt greu de defibrat în pătura stoarsă și dau adesea în xantat porțiuni albe.

Numeroase construcții de prese lucrează în condiții optime numai într-un domeniu limitat [218] așa că trebuie avute în vedere însușirile specifice ale celulozei fie prin schimbarea timpului de rămînere în baie și deci a debitului instalației, fie prin menținerea constantă a suspensiei de fibre. Din această cauză consistența suspensiei K — care nu trebuie considerată identică cu concentrația de alcalizare — este încă o mărime caracteristică. Schimbări de consistență pot interveni și cînd, de exemplu, dispozitivul de transport al celulozei este greșit dozat.

Cît privește concentrația suspensiei, se întrebuințează în general celuloze cu fibre lungi în concentrații de 3,5—5% α-celuloză în suspensie, sau celuloza cu fibre scurte în concentrații pînă la 7%. Concentrații prea joase duc în special la celulozele cu fibre scurte la pierderi importante de fibre [219]. Concentrațiile leșiei sînt între 17 și 20% NaOH adesea aproape de concentrația întrebuințată la alcalizarea prin scufundare. Temperatura între 33 și 55 °C, în general este în jur de 40 °C.

X.3. Agenţii chimici folosiţi în fabricarea fibrelor tip viscoză

Alături de materia primă de bază, celuloza, se mai întrebuinţează pentru producerea fibrelor tip viscoză, hidroxidul de sodiu pentru alcalinizare şi apoi la dizolvare, sulfura de carbon în operaţia de xantogenare, acidul sulfuric şi sărurile lui la filare. În plus se consumă o cantitate considerabilă de abur, energie electrică şi apă, factori de care trebuie ţinut seama la alegerea locului de construire a fabricilor.

În tabelul X.3 sînt cuprinse date privitoare la consumul de materii prime şi auxiliare pentru 1 tonă de fibră celulozică tip viscoză.

TABELUL X.3

Consumul de materii prime şi auxiliare, la 1 tonă fibră, tip viscoză

Materiale	Consumul pentru 1 t	
	Mătase	Fibre scurte
Celuloză, în t:		
— cu 92% α-celuloză şi 12% umiditate	1,17–1,20	1,14–1,17
— calculată în celuloză absolut uscată cu 90%	1,108	1,03 – 1,067
Hidroxid de sodiu, în t		
— cu 92% NaOH	0,92–1,02	0,898–0,962
— calculat 100% NaOH	0,86–0,94	0,765–0,875
Sulfură de carbon, t	0,32–0,353	0,25 –0,30
Acid sulfuric 100%, t	1,30–1,50	1,20 –1,50
Abur, t		
— la procesul tehnologic	40	45
— la încălzire şi ventilaţie	32	10
Energie electrică, kWh:		
— la procesul tehnologic	5 400	1,740
— la încălzire şi ventilaţie	1 600	200
— la iluminat	400	60
Frigorii, kcal/t	120 000	80 000
Apă, m³	1,1	0,9

Celuloza utilizată la fabricarea fibrelor tip viscoză se poate prezenta sub diferite forme : foi, suluri sau fulgi, în funcţie de natura instalaţiilor de mercerizare.

Soda caustică folosită în industria viscozei trebuie să fie obţinută prin metode electrochimice, pentru ca să conţină o cantitate minimă de săruri, deoarece în timpul alcalizării, acestea provoacă reducerea umflării celulozei în leşie şi pot fi iniţial reţinute de celuloză. La noi în ţară, industria de viscoză utilizează hidroxid de sodiu solid, obţinut la Turda, Borzeşti sau Rm. Vîlcea, pe cale electrolitică.

Impurităţi care pot proveni din materia primă, adică clorură de sodiu, carbonatul de sodiu şi fierul, sînt dăunătoare calităţii firului şi produc

dificultăți în procesul tehnologic. Clorura de sodiu peste 2% împiedică îmbibarea uniformă a celulozei și accelerează maturația viscozei. Hidroxidul feric și în special cel feros, fiind ușor absorbiți de celuloză din soluția de hidroxid de sodiu folosiți, măresc viteza de prematurație și îngreunează filtrarea soluției de viscoză. Un procent mai mare decît 2,5% carbonat de sodiu are acțiune dăunătoare asupra procesului de îmbibare a celulozei și asupra xantogenării.

Consumul specific este de circa 350 kg pe tona de fibră, iar în fabricile cu recuperare de sulfură poate scădea pînă la 200 kg/pe tonă.

Din cauza pericolului de explozie și a toxicității, în fabricile unde se produce sau se folosește sulfură de carbon, trebuie luate măsuri stricte pentru a se evita accidentele.

Sulfura de carbon se depozitează în rezervoare din tablă de oțel așezate în bazine de beton pline cu apă și se trimite pe conducte cu apă sub presiune.

Sulfura de carbon se transportă în general sub un strat de apă, cu cisterne speciale termoizolate. În ultimul timp, în locul apei, se folosește din ce în ce mai mult gazul inert.

Fiecare întreprindere producătoare de fibre artificiale are ca instalație anexă o unitate pentru producerea sulfurii de carbon.

La întreprinderile vechi din țara noastră se folosește procedeul clasic cu retorte, care utilizează sulf sau mangal, iar la C.F.A. Brăila se întrebuințează procedeul electrotermic, bazat pe principiul încălzirii directe, chiar în masa lui, a amestecului de sulf și mangal sau cocs, în interiorul sobei de reacție [220].

În fig. X.12 este prezentată schema acestei instalații [221].

Acidul sulfuric utilizat la prepararea băii de filare trebuie să fie pur, de aceea se folosește acid sulfuric monohidrat, fabricat prin procedeul de contact.

Modificatorii sînt substanțe ce se utilizează în special la fabricarea fibrelor tip viscoză cu caracteristici îmbunătățite, cum sînt cordurile de mare rezistență și celofibrele superioare [1]. Unii modificatori, ca de exemplu cei pe bază de amine grase etoxilate sau poliglicoli, se adaugă în viscoză, conferindu-i fibrei proprietăți superioare, iar alții cum sînt cei pe bază de sulfat de lauril-piridină se introduc în baia de filare pentru reducerea tensiunii superficiale și îmbunătățirea filării. Modificatorii pot fi împărțiți în 5 categorii și anume :

a — compuși care conțin azot ;
b — compuși care nu conțin azot (polietilenglicoli) ;
c — compuși etoxilați care conțin azot ;
d — compuși etoxilați care nu conțin azot ;
e — alți compuși.

a — Dintre compușii care conțin azot se folosesc frecvent mono și trietanol aminele, compușii quaternari de amoniu ; amide, amino-amide și compuși de azot heterociclici [221—229]. Acești modificatori se folosesc

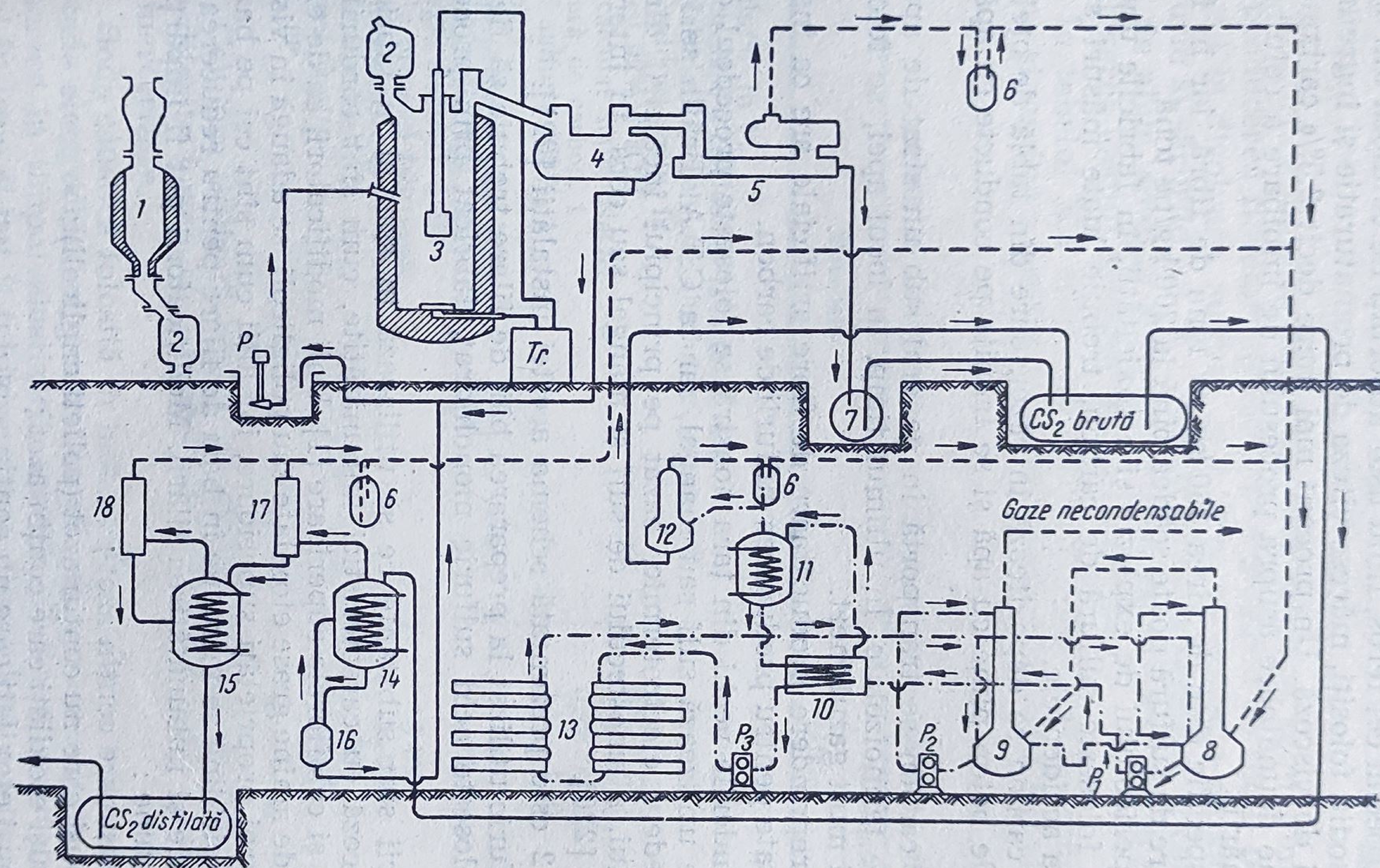


Fig. X.12. Schema fabricării sulfurii de carbon după procedeul electrotermic:

1 — calcinator; *2* — conteiner cu mangal; *3* — retorta electrotermică; *4* — separator de sulf; *5* — condensator; *6* — închidere hidraulică; *7* — rezervor de zi; *8, 9* — absorbere cu ulei; *10* — schimbător de căldură; *11* — încălzitor cu ulei; *12* — condensator; *13* — răcitor de ulei; *14, 15* — blaze de distilare; *16* — separator de sulf; *17, 18* — condensatoare; P_1, P_2, P_3 — pompe; *p* — pompa pentru sulf.

la obţinerea firelor cord şi a celofibrelor cu rezistenţă superioară care sînt numite şi fibre total manta. Se urmăreşte să se obţină fire cu secţiuni cît se poate de circulare. O secţiune rotundă indică că procesul de coagulare s-a desfăşurat deosebit de uniform şi repede în baia de filat. Aproape pretutindeni se consideră că o structură de manta se formează atunci cînd la naşterea fibrei, datorită pătrunderii prin difuzie a ionilor de zinc, are loc o transformare intermediară a xantogenatului de sodiu şi celuloză în sarea de zinc a xantogenaţilor de celuloză. Alte teorii pornesc şi de la premiza că aceşti agenţi permit într-un fel oarecare ionilor de zinc să pătrundă aproape prin întreaga secţiune a filamentului în curs de formare, mai înainte ca prin difuzia ionilor de H, *p*H-ul să fie redus aşa de mult, încît prin scindarea xantogenatului să nu mai stea la dispoziţie grupe capabile să reacţioneze cu ionii de zinc. Cu alte cuvinte, agenţii de modificare ar trebui să frîneze difuzia ionilor de hidrogen, în schimb însă să nu împiedice difuzia ionilor de zinc [230].

D. K. Smith [231] care se referea la acţiunea aminelor susţine părerea că între agenţii de modificare, ionii de zinc şi tritiocarbonatul de sodiu al viscozei se formează un complex solubil, care este stabil într-un domeniu de *p*H vast. Ionii de zinc legaţi în acest complex ar putea să ajungă în acest mod pînă în interiorul fibrelor în curs de formare.

b — Dintre compuşii ce nu conţin azot, care posedă un efect de modificare important, se utilizează în mare măsură polietilenglicolii. Potrivit cercetărilor lui Schmiedeknecht şi Klare [232], precum şi ale lui Sevcenko şi colaboratori [233], cel mai favorabil se comportă poliglicolii cu masa moleculară de 1 000—1 200.

Sînt indicaţi de asemenea esteri ai acizilor dicarboxilici [234] precum şi ciclohexanona [235]. O teorie care explică modul de acţionare al polietilenglicolilor se bazează pe bazicitatea atomilor de oxigen în legătură cu esterii [236]. Se admite că din lanţurile de polietilenoxizi, datorită formării unei săruri de oxoniu, se formează o rezervă de alcalii. În acest fel, ionii de hidrogen sînt captaţi în mod continuu, ceea ce asigură ionilor de zinc întîietatea faţă de ionii de hidrogen şi astfel se permite formarea sării de zinc a xantogenatului de celuloză.

c — Experienţele favorabile ce au fost făcute cu oxizii de polietilene au fost un îndemn să se utilizeze agenţi de modificare cu conţinut de azot în amestec cu poliglicoli. Se folosesc derivaţii de amoniac etoxilaţi [237], apoi produşii de transformare ai etilendiaminei cu propilenoxid, care sînt ulterior condensaţi mai departe cu etilenoxid şi propilenoxid [238].

d — Dintre aceşti compuşi etoxilaţi fără azot pot fi indicaţi acizii graşi etoxilaţi, esterii acizilor graşi, alcoolii graşi şi alţi alcooli (alcoolul benzilic).

Se folosesc de asemeni ca modificatori şi produşii de etoxilare a fenolului şi *p*—*p* difenolului [239]. Foarte interesantă este observaţia lui Schmiedeknecht şi Klare [232] potrivit căreia aminele influenţează rezis-

tenţa, şi poliglicolii alungirea filamentelor. Din această cauză în practică se lucrează frecvent cu amestecuri de amine şi poliglicoli.

e — Observaţia că viscoza eliberată de produşii secundari cu conţinut de sulf, cînd este filată, nu mai permite obţinerea de supercord, a condus la ideea introducerii în viscoză de substanţe cu conţinut de sulf peste procentul obişnuit. S-a arătat că cele mai simple substanţe care pot fi folosite în acest scop sînt sulfura de amoniu [240] şi tritiocarbonatul de sodiu [241].

Premiza că produşii secundari cu conţinut de sulf ai viscozei respectiv CS_2, pot să reacţioneze cu aminele folosite ca agenţi de modificare şi că efectul de modificare propriu-zis se datorează produşilor de reacţie astfel obţinuţi, a condus la prepararea unor săruri solubile ale acidului ditiocarbaminic la care azotul a fost substituit, ca de exemplu metilditiocarbaminat de sodiu sau ciclohexil-ditiocarbonat de sodiu [242]. Această metodă este utilizată în practică atunci cînd se întrebuinţează ca agenţi de modificare ciclohexilamine sau ciclohexilamină alchilată. În acest scop înainte de a fi introduse în viscoză, aceste substanţe sînt transformate cu sulfură de carbon.

X.4. Alcaliceluloza. Modul de obţinere

Dacă se mercerizează celuloza, adică se tratează cu leşie de sodiu, atunci se stabileşte un echilibru între celuloză şi leşie. Situaţia acestui echilibru este în funcţie de concentraţia şi temperatura leşiei şi de structura celulozei. În aceste situaţii celuloze native, mercerizate şi regenerate, prezintă echilibre diferite.

Celuloza primeşte din faza lichidă hidroxid de sodiu şi apă. Materialul astfel format, conţine hidroxidul de sodiu în parte absorbit cu soluţie şi în parte legat chimic.

Pentru stabilirea echilibrului este necesar a se separa lichidul impregnat de alcaliceluloză propriu-zisă. În acest scop au fost dezvoltate trei procedee şi anume : spălarea alcalicelulozei stoarse cu alcool etilic, calcularea hidroxidului de sodiu legat prin diferenţă faţă de concentraţia leşiei şi aşa-zisa metodă a resturilor.

Metoda de spălare a fost propusă de Gladstone [242]. El presupune că baza legată de celuloză nu se schimbă în urma tratării cu alcool etilic şi că baza nelegată se dizolvă complet. Din aceste experienţe a rezultat că 2 moli $C_6H_{10}O_5$ leagă 1 mol NaOH. La acelaşi rezultat au ajuns mai tîrziu Rassow şi Wolf [243].

Calculul bazei legate din scăderea concentraţiei leşiei de impregnare porneşte de la Viewig [244]. Pentru acest procedeu de fixare trebuie făcute ipotezele că la echilibru, apa de gonflare a celulozei posedă aceeaşi concentraţie în NaOH ca soluţia exterioară şi că, celuloza nu leagă apa care

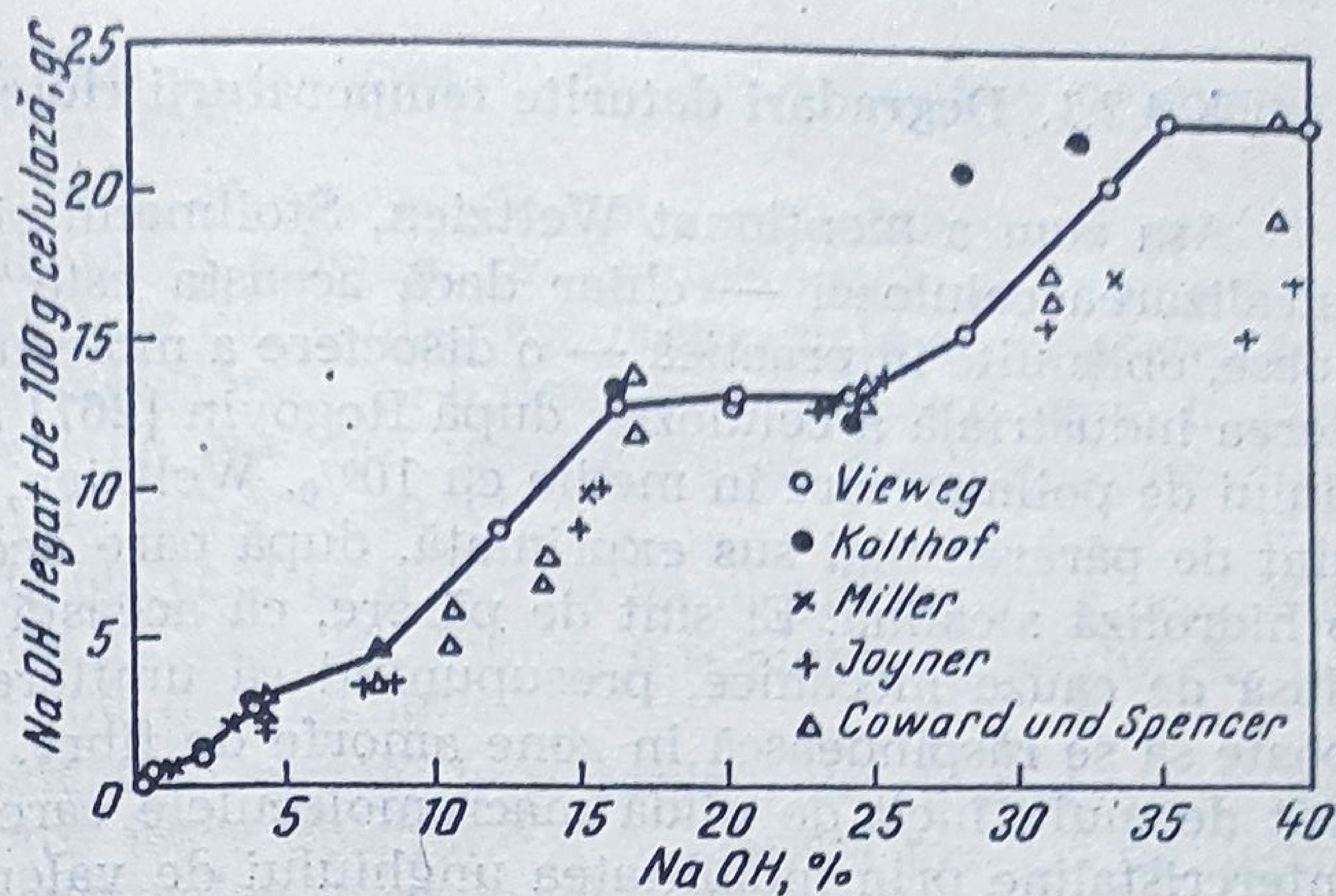


Fig. X.13. Legarea hidroxidului de sodiu de către bumbac după diferiți cercetători (Clibbens).

nu dizolvă alcalii. Dacă se consideră hidroxidul de sodiu primit de 100 g celuloză ca funcție de conținutul de hidroxid de sodiu al leșiei de impregnare, se obține o curbă caracteristică (cunoscută drept curbă Viewig) din care reiese că primirea de hidroxid de sodiu nu crește mereu cu concentrația leșiei ci staționează la concentrația de scufundare a leșiei între 15 și 24% pentru a se urca din nou deasupra acestei concentrații. Repetarea acestor experiențe de către mai mulți cercetători a dus la același rezultate, după cum arată fig. X.13. În partea orizontală a curbelor sînt primite de 100 g celuloză 13 g NaOH, cum se vede din figură. Aceasta corespunde din nou unei relații de 2 moli $C_6H_{10}O_5$ la 1 mol NaOH. Rezultatele lui Viewig corespund deci rezultatelor lui Gladstone după metoda de spălare.

X.4.1. *Degradarea celulozei înainte de alcalizare*

Degradarea celulozei înainte de alcalizare, se poate produce pe cale mecanică [245—250] sau pe cale chimică. Descompunerea mecanică poate fi produsă prin procese de măcinare (există și cercetări asupra unei descompuneri cu ajutorul undelor ultrasonice [251—254]). În ceea ce privește degradarea chimică aceasta se poate produce cu mijloace hidrolizante [255—258] și oxidante [259—262]. S-a studiat și o descompunere enzimatică [263—264]. Jurisch [265] este de părere că o depolimerizare efectuată înainte de alcalizare nu poate fi dusă fără dezavantaje atît de departe încît o altă descompunere printr-un proces ulterior să poată fi total exclusă.

X.4.2. *Degradări în timpul alcalizării*

În timpul alcalizării celulozei se poate produce o degradare a macromoleculei prin creșterea temperaturii leșiei, prin creșterea suspensiei sau pastei și prin adăugarea de substanțe oxidante în leșia de imersie sau a suspensiei.

X.4.2.1. Degradări datorite temperaturii ridicate a leșiei

Așa cum a menționat Weltzien, Stollmann și Schotte [266] are loc la alcalizarea celulozei — chiar dacă aceasta este efectuată la temperaturi joase, obișnuite în practică — o disociere a moleculelor în lanț. La mercerizarea industrială a celulozei, după Rogovin [267] are loc o reducere a gradului de polimerizare în medie cu 10%. Weltzien, Stollmann și Schotte nu sînt de părerea mai sus exprimată, după care acest efect ar fi produs de o hidroliză alcalină. Ei sînt de părere, că această descompunere este produsă de cauze mecanice, presupunînd că umflarea produsă de leșie care poate să se răspîndească în zone amorfe de fibre, a lanțurilor de molecule atît de mult, încît de pildă macromoleculele care sînt solicitate din zone intercristaline prin mobilitatea unghiului de valențe, respectiv forțele valenței principale, ajung la o rupere a acestor lanțuri. După cercetările lui A. Brassard [268], oxigenul din aer înglobat în leșie este cauza descompunerii lanțului în timpul alcalizării și poate forma cu leșia compuși peroxidici foarte reactivi, ca NaOH, respectiv Na_2O_2. Cantitatea de oxigen, care poate fi primită de leșie, depinde de solubilitatea leșiei în funcție de concentrația ei și de temperatură și acest lucru este din nou condiționat de felul formei de hidrat, în care există soda caustică în condițiile existente (concentrație și temperatură). La concentrații la carei există hidrați cu un conținut mare de apă, leșia posedă o capacitate de dizolvare redusă pentru oxigenul din aer, în aceste cazuri poate avea loc, în mod corespunzător o descompunere redusă a gradului de polimerizare. Aceste relații sînt situate la concentrații de leșie de peste 28%. La concentrații de leșie de 20—24% soda caustică se află în special hidratată sub formă de monohidrați ; corespunzător acestuia există aici cea mai mare capacitate de dizolvare și cu aceasta și cea mai puternică depolimerizare. În legătură cu aceasta, trebuie să se menționeze, că depolimerizarea care urmează la alcalinizare depinde și de conținutul de leșie în hemiceluloze. De fapt influența hemicelulozelor este neglijabilă în domeniul concentrațiilor de leșie, care se iau în considerație în practică și la temperatura obișnuită. La concentrații mai înalte, depolimerizarea se accelerează considerabil în prezență de hemiceluloze (fig. X.14).

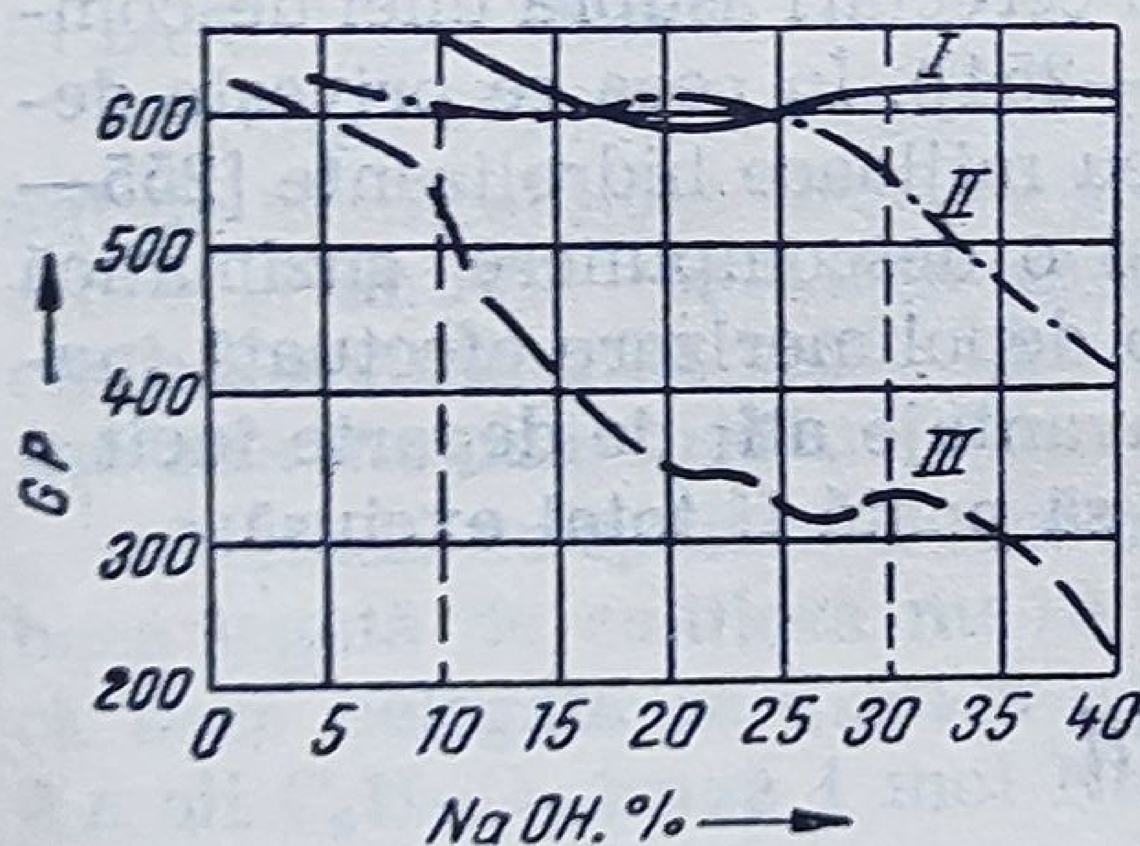


Fig. X.14. Gradul de polimerizare a alcalicelulozei în suspensia de fibre cu concentrații crescînde de hidroxid de sodiu, în prezență de :
I – oxigen din aer; II – hemiceluloza; III – apă oxigenată (după Brassard).

Această descoperire deosebită este explicată de A. Brassard prin legarea puternică a apei la hemiceluloză datorită căreia are loc la această concentrație a sodei caustice formarea de hidrați

cu un conținut mare de apă și cu aceasta, oferă o capacitate de dizolvare mărită pentru oxigenul din aer.

Alte cercetări au arătat, că viteza de descompunere ca și gradul de descompunere depind în mare măsură de temperatură și anume viteza de descompunere și gradul de descompunere cresc odată cu creșterea temperaturii. Totuși trebuie menționat, că o descompunere suficientă în practică, în măsura în care s-ar exclude prematurarea alcalicelulozei nu se poate obține la temperaturi sub 50—60 °C.

La o temperatură de 60 °C și la o durată de alcalizare de 2 ore, Weltzien, Stollmann și Schotte au găsit la bumbac o scădere a gradului de polimerizare de la 2 200 la 1 500, deci cu 30%.

Rogovin [267] consideră în special la procedeul de alcalinizare în suspensie din cauza densității joase obișnuite aici, această metodă de depolimerizare din cauza consumurilor mari de energie necesară pentru încălzirea leșiei, ca nerentabilă. În afară de aceasta, Rogovin mai precizează faptul că o cantitate ridicată de bioxid de carbon din aer, la temperatură înaltă, este primită de leșie, datorită căreia alcaliceluloza se impurifică cu carbonat, ceea ce aduce mai tîrziu dezavantaje în viscoză și la filarea ei.

X.4.2.2. Descompunerea prin aerisirea pastei

Zelwolle Lenzig A—G [269] a încercat un procedeu, de degradare a celulozei prin aerisirea suspensiei sau a pastei la mișcare mecanică corespunzător de intensă. Raportul celuloză-leșie în leșia pastei este fixată aici la 1 : 40 și conținutul de alcalii a leșiei pastei este de 250 g NaOH la litru. La o aerisire obișnuită a pastei s-au obținut la 4 celuloze cercetate, gradele de descompunere redate în tabelul X.4.

TABELUL X.4

Descompunerea diverselor celuloze prin aerisirea pastei (după Kleinert și Mössmer)

	GP la celuloză			
	I	II	III	IV
Celuloză	784	812	808	674
Alcaliceluloză în timpul amestecului în suspensie	699 603	678 552	712 511	603 510
Alcaliceluloză	443	420	417	410

Cercetările au fost efectuate de Kleinert și Mössmer. În timpul tratării s-au luat după aceleași durate probe de celuloză alcalină și s-a determinat gradul lor de polimerizare.

Din tabel se vede că prin aerisirea pastei de alcaliceluloză se poate obține pentru practica de funcționare o scădere suficientă a gradului de polimerizare. Trebuie menționat faptul că la acest procedeu abia de se va putea evita reținerea unei cantități însemnate de CO_2 din aer.

X.4.2.3. Degradarea prin adaos de agenţi de oxidare în leşia de alcalinizare — Prematuraţia chimică

Descompunerea oxidativă a celulozei se poate combina cu procesul de alcalizare în suspensie sau în pastă cînd este garantat un contact intim al celulozei cu oxidantul.

Descompunerea oxidativă în timpul alcalizării se deosebeşte de procedeul anterior prin aceea că oxidarea se produce într-un mediu puternic alcalin. În consecinţă, se formează într-o măsură mare produse de transformare cu caracter acid. În măsura în care se formează prin oxidare configuraţii labile, acestea constituie în mediul alcalin existent numai stadii intermediare, care duc la ruperea lanţurilor. În rest, produsul de oxidare reprezintă un amestec de celuloze nemodificate şi depolimerizate ca şi prin oxidarea corpurilor transformate la resturile de glucoză [270]. Kleinert a arătat că în suspensia obţinută în prezenţa oxidanţilor se produc cantităţi considerabile de părţi disociate, solubile în alcalii, aşa încît acest mod de lucru este legat de pierderi relativ mari de substanţă.

Ca oxidanţi, intră în discuţie pentru industrie apa oxigenată şi peroxidul de sodiu, dar trebuie spus, că ambele duc la acelaşi rezultat, că în mediu alcalin se formează din apa oxigenată peroxidul de sodiu.

Viteza de descompunere depinde de concentraţia leşiei din pastă, de conţinutul ei în oxidanţi, de temperatura ca şi de durata de tratare.

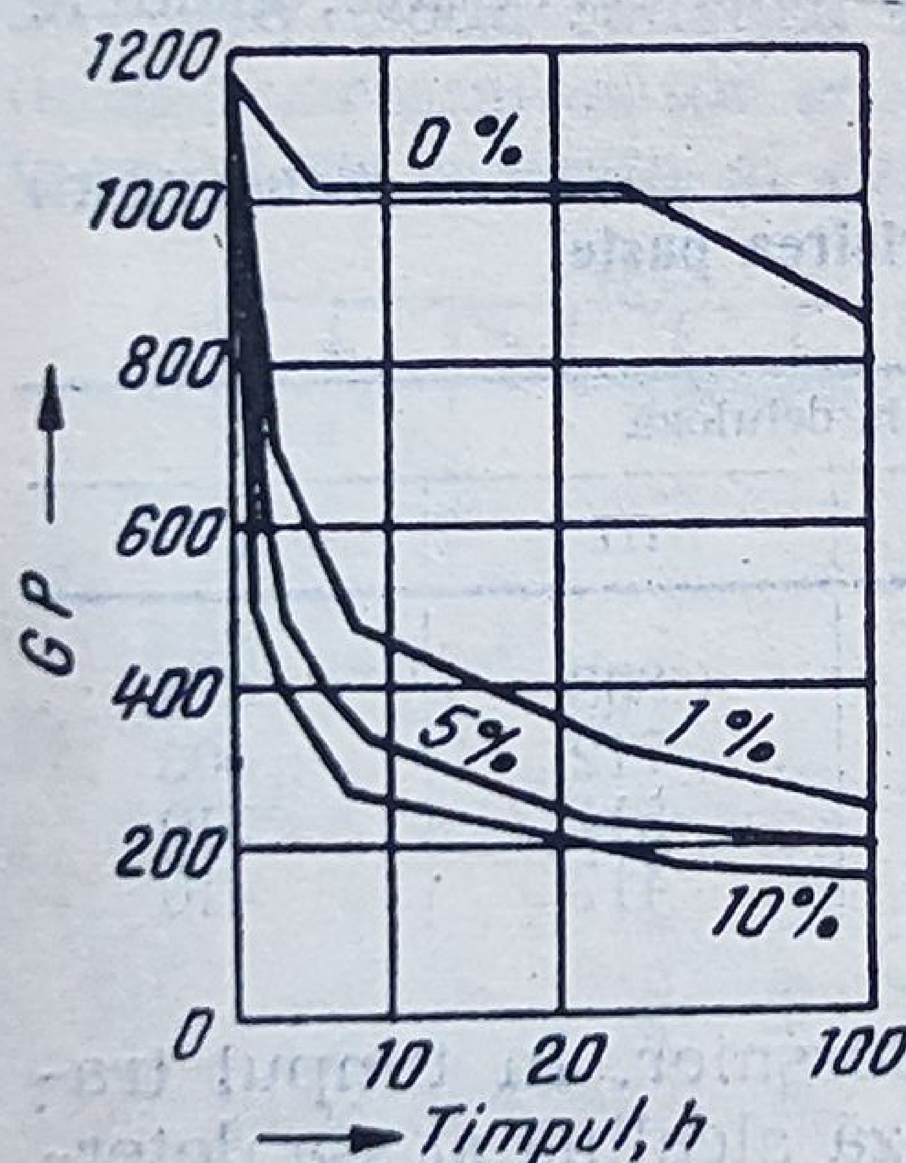


Fig. X.15. Influenţa concentraţiei apei oxigenate în suspensie şi a duratei de tratare, asupra gradului de polimerizare.

În ceea ce priveşte concentraţia leşiei pastei, A. Brassard [268] a găsit relaţiile prezentate în fig. X.15. Se vede că pînă la o concentraţie a leşiei de 10%, viteza de polimerizare creşte relativ încet, apoi creşte tot mai repede odată cu creşterea concentraţiei leşiei. La o leşie de 23—26% viteza de descompunere staţionează şi apoi, de la o concentraţie a leşiei de 30% creşte din nou puternic. Stagnarea depolimerizării observată la leşia de 23—26% este explicată de A. Brassard prin dipolhidraţii leşiei caustice bogaţi în apă, existenţi la aceste concentraţii, care sustrag din leşie apa de solvire pentru oxidant. Peste o concentraţie de 30% există după legea efectului maselor, o posibilitate deosebit de accentuată pentru formarea de compuşi reactivi NaO • OH.

Concentraţia ridicată din această cauză în acest interval este în stare să compenseze inhi-

biția acționată prin solubilizarea redusă a hidraților bogați în apă.

Influența concentrației leșiei a fost cercetată de Schulyatikova [271]. După cercetările sale s-a obținut cu o leșie de 10% la o durată de tratare de 2 ore, o reducere a gradului de polimerizare de la circa 835 la 350, în timp ce la o leșie de 4% a fost necesară pentru aceeași descompunere o durată de 144 ore.

În legătură cu influența concentrației oxidanților în leșia din pastă există cercetările lui Dörr [272] și Jurisch [273] ca și Kleinert [274]. S-a găsit că concentrații mai înalte de oxidanți accelerează descompunerea. Acest lucru reiese clar din fig. X.15.

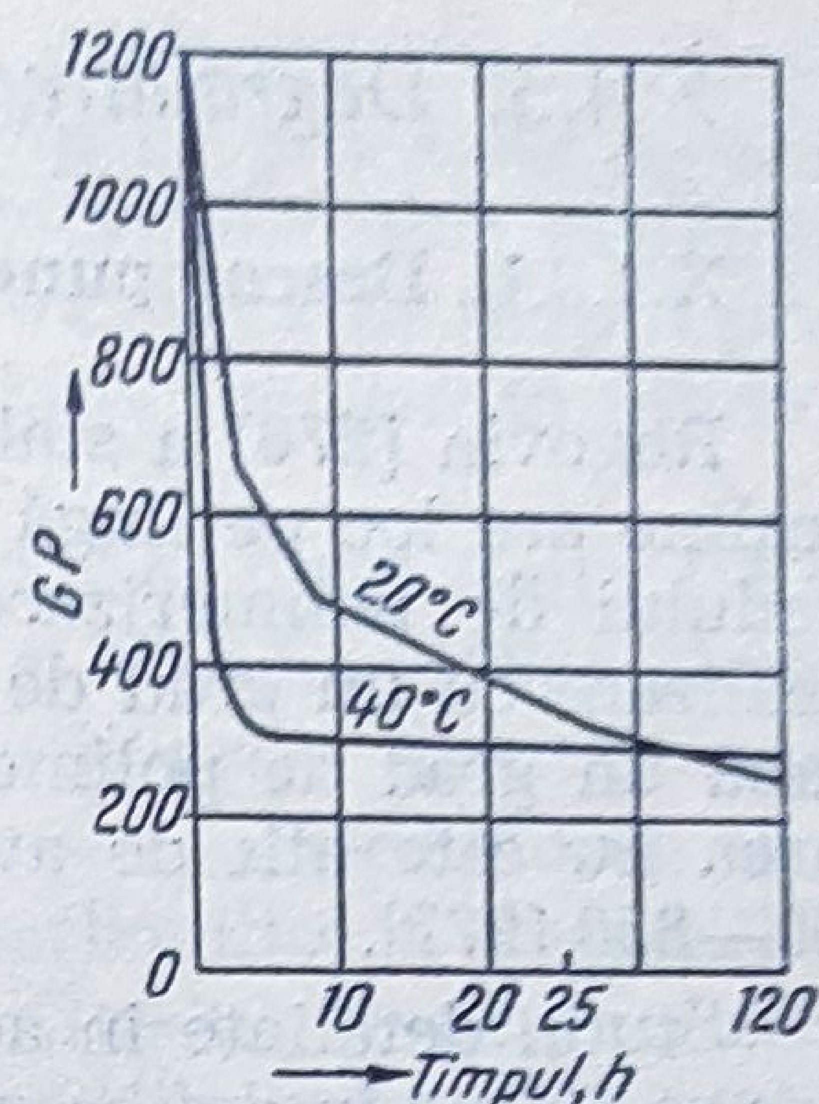


Fig. X.16. Desfășurarea prematurării chimice a alcalicelulozei în prezența oxidanților în leșia de alcalizare în suspensie la diverse temperaturi, caracterizate prin gradul de polimerizare.

Cantitățile de apă oxigenată utilizate în practică variază în limite largi; se calculează cantități de 4—10% apă oxigenată în raport cu greutatea celulozei, totuși Kleinert este de părere că se pot obține suficiente rezultate chiar numai cu 1% apă oxigenată, în raport cu greutatea substanței celulozice.

Influența temperaturii de tratare este prezentată în fig. X.16. Se vede că la 20 °C descompunerea se desfășoară rapid în primele ore, dar apoi se desfășoară treptat mai încet. La 40 °C din contra, gradul de polimerizare scade în primele ore, brusc, pînă la o valoare finală. De aceea, Dörr recomandă să se lucreze în practică la această temperatură, pentru a menține mai bine procedeul sub control.

Dörr și Jurisch sînt de părere că o astfel de „prematurație chimică" ar duce la o repartiție mai omogenă a lungimilor de lanțuri în celuloza alcalină decît maturarea obișnuită a alcalicelulozei. De aceea, această problemă a fost studiată amănunțit de Wannow și Feickert [197] (tabelul X.5). Așa cum se vede din tabel, la ambele procedee distribuția fracțiilor de lungimi de lanțuri este aceeași. Totuși interesant este faptul că, același grad de descompunere se poate obține mult mai repede prin maturarea chimică decît prin prematurarea obișnuită a alcalicelulozei.

TABELUL X.5

Distribuția procentuală a fracțiilor lungimii de lanțuri la alcaliceluloza maturată chimic și normal (după Wannow și Feickert)

Gradul de polimerizare	Maturare chimică %	Maturare normală %
100	15	15
200	33	33
300	47	50
400	59	64
500	69	75
600	78	85
700	88	94

X.4.3. *Degradarea după alcalizare*

X.4.3.1. Descompunerea prin temperatura înaltă de defibrare

Rogovin [276] a stabilit demult că la defibrarea obișnuită a celulozei alcaline are loc pe lîngă o descompunere structurală și o descompunere a gradului de polimerizare. Astfel, s-au măsurat de pildă la celuloze de alcalizare cu un grad de polimerizare de 750—900 după defibrare discontinuă un grad de polimerizare de 600—700, la defibrare continuă degradarea nu este atît de avansată, aici s-au găsit grade de polimerizare de 700—850 [277].

Studii detaliate în acest domeniu au arătat că gradul de polimerizare care se obține în defibrare depinde în mare măsură de temperatură. Astfel, Kleinert [278] a găsit de exemplu că o defibrare pînă la temperaturi de 40 °C nu are ca rezultat o degradare mai puternică, decît atunci cînd se face defibrarea la temperatura obișnuită, și că din contra, la temperaturi de defibrare de 50 °C și mai mare, se obține în scurt timp o descompunere suficient de puternică pentru practică, totuși alcaliceluloza obținută în acest mod prezintă la xantogenare, fenomene de condensare, cu formare de bulgări. Deoarece în general, nu este obișnuit să se xantogeneze alcaliceluloza cu temperaturi inițial înalte, trebuie ca în cazul defibrării la temperatură înaltă să se răcească materialul defibrat, fie chiar în defibrator, fie imediat după transportul în barate sau la malaxor, din nou la temperatura inițială dorită pentru xantogenare, așa cum indica Rogovin. Deoarece prin aceasta are loc pierdere de timp, s-a elaborat de către Heide [1] ca și de către Rybicki [279] pe același principiu un procedeu combinat, la care gradul de polimerizare necesar se obține într-o perioadă de 3—3,5 ore. Aici celuloza mercerizată la temperatura normală, este încălzită prin vapori expandați în timp de 3—5 minute la 58 °C și este menținută în defibrator la această temperatură. După defibrare, este amestecată încă 15 minute la aceeași temperatură într-un termostat cu agitare și apoi alcaliceluloza este dusă într-un sistem cu bandă transportoare sau pe cale pneumatică la un buncăr. Cu această ocazie scade temperatura alcalicelulozei la 44 °C. În buncăr descompunerea se termină în decurs de 2—2,5 ore la 40 °C.

Procedeul este însă delicat deoarece pot interveni supraîncălziri și condensarea aburului datorită cărora materialul poate deveni neuniform.

X.4.3.2. Depolimerizarea prin maturarea alcalicelulozei

În practica industrială maturarea alcalicelulozei este actualmente încă procedeul cel mai frecvent aplicat pentru depolimerizare.

Această operație se denumește nu chiar corespunzător „*prematurație*". Depolimerizarea care se produce în acest proces se bazează pe acțiunea

oxigenului din aer asupra alcalicelulozei presată și defibrată. Deci în acest caz avem în față fenomene de oxidare. Dar în timp ce procesele de oxidare realizate la celuloză (pe cale chimică), se desfășoară tipic eterogen, în special după cercetările lui Sammuelson [280], oxidarea în timpul prematurației se desfășoară prin oxigenul din aer, relativ omogen în interiorul întregii structuri de fibre.

Așa cum au arătat Klein [281] Weltzien și Tobel [282] Saito [283], Matthes [284], Eisenhut [285] ca și Entwistle, Cole și Wooding [286], alcaliceluloza în funcție de lungirea perioadei de maturație preia cantități crescînde de oxigen. Aici are loc o depolimerizare avansată a α-celulozei, concomitent se formează un număr crescut de grupe carbonilice și carboxilice. Aceste legături sînt prezentate în fig. X.17 [286]. Gradul de polimerizare este reprezentat prin viscozitatea produselor de oxidare obținută în soluția de oxid de cupru amoniacal.

Figura arată că odată cu creșterea duratei de maturație crește absorbția de oxigen aproape liniar, în timp ce scăderea viscozității înaintează repede numai în prima perioadă. După aproximativ 40 ore depolimerizarea este frînată și descompunerea se desfășoară mai lent. Formarea de grupe carbonil și carboxil crește liniar odată cu durata de maturație, deci, după o durată de acționare mai îndelungată se consumă cantități crescînde de oxigen pentru reacții de transformare la resturile de glucoză.

Formarea de grupe reducătoare ca și de grupe carboxilice depinde totuși, după cercetările lui Alväng și Samuelson [287] de temperatura la care se efectuează maturarea. Astfel, de pildă la o celuloză depolimerizată la 25 °C prin maturare s-au găsit 1,10 grupe carboxilice pe lanțul de molecule, în timp ce la o celuloză depolimerizată la 45 °C s-au găsit 1,30 grupe carboxilice pe lanțul de molecule.

Nagano și Kato [288] ca și Kobayashi și Tanaawa [289] au stabilit că nu toate produsele de transformare cu conținut de carboxil și carbonil sînt rezistente, ele se pot descompune în special la temperaturi de 50 °C și mai mari, prin disocierea bioxidului de carbon, ceea ce îngreunează determinarea cantităților reale de produse de oxidare.

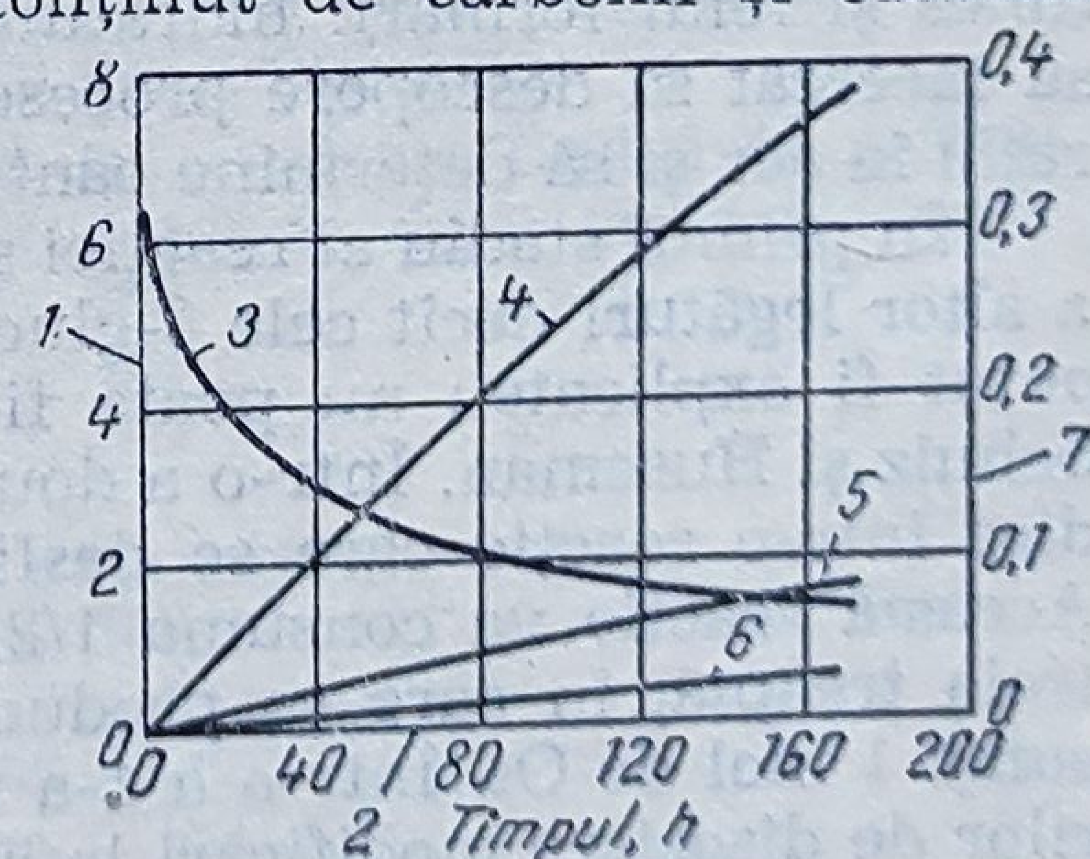


Fig. X.17. :
1 — număr pentru 100 radicali $C_6H_{10}O_5$; 2 — durata de maturație; 3 — variația viscozității; 4 — oxigenul primit; 5 — grupe aldehidice; 6 — grupe carboxilice; 7 — viscozitatea [286].

Concentrația leșiei influențează și ea primirea de oxigen, după cercetările lui Weltzien și Zum Tobel, ca și la alcalizare (fig. X.18).

După cum reiese din figura X.19, maximul de depolimerizare este mai degrabă situat la o concentrație a leșiei de 30%.

Peste această concentrație, gradul de depolimerizare scade din nou rapid, pentru a rămîne apoi de la o concentrație a leșiei de 36% la același nivel. Ca și la prematurația chimică, A. Brassard consideră și la prematurația în aer a alcalicelulozei ca agent oxidant compusul peroxidic NaO . OH.

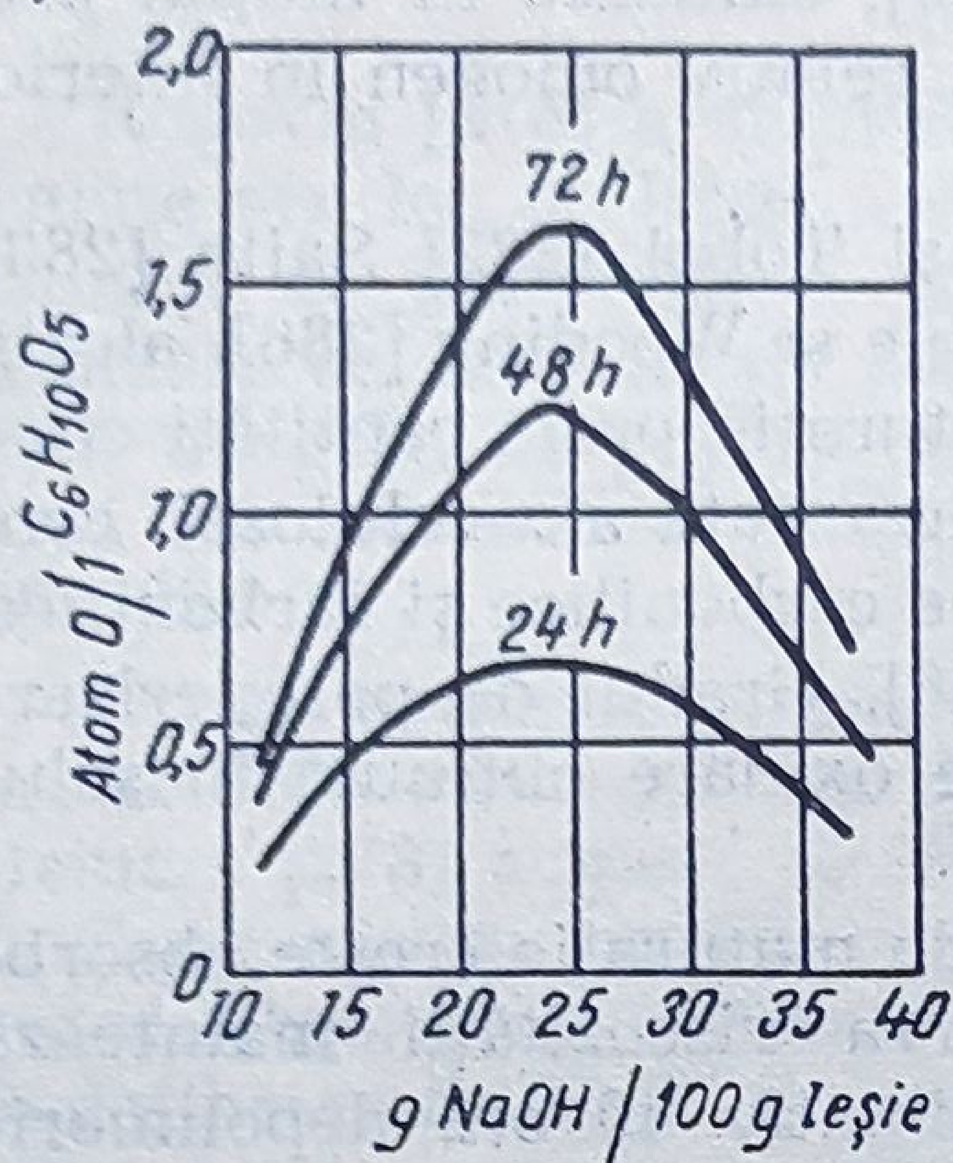


Fig. X.18. Reținerea oxigenului de către alcaliceluloza de bumbac în funcție de concentrația leșiei pe fibră.

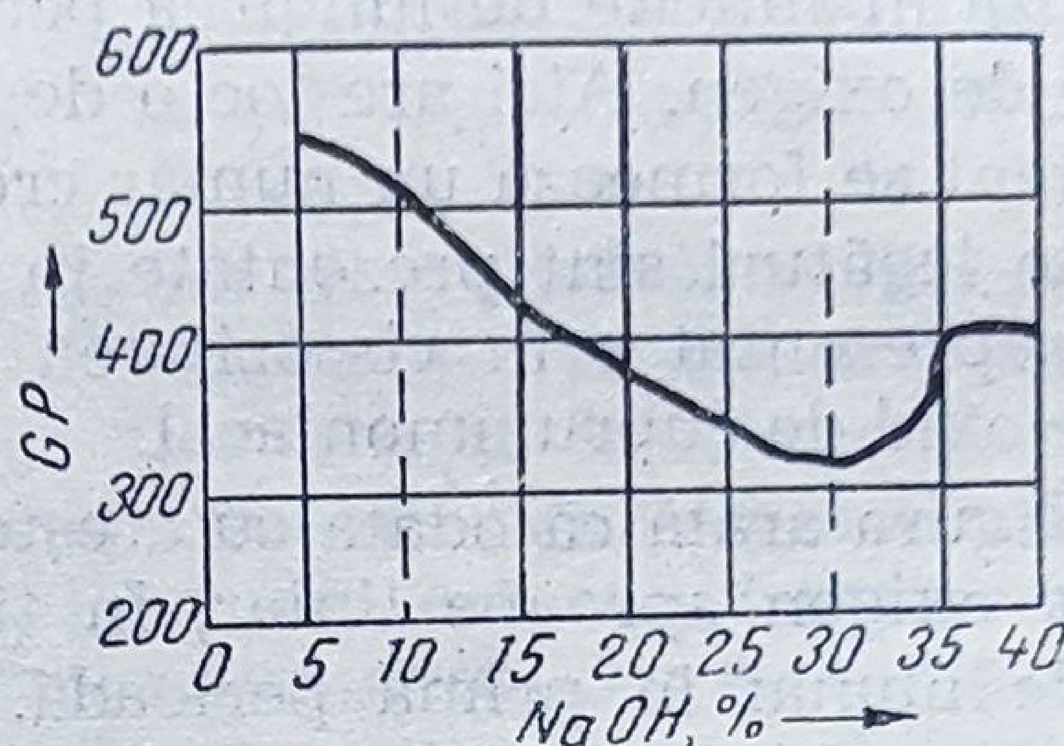


Fig. X.19. Gradele de polimerizare în funcție de concentrația leșiilor în decursul prematurației alcalicelulozei.

Contrariu prematurației chimice, la care agentul este împrăștiat omogen în lichidul de mercerizare, în cazul prematurației în aer el trebuie să se dizolve mai întîi în leșia aderentă pe fibre și să se ajungă apoi prin difuziune la locul de reacție, pentru a deveni eficace. Datorită existenței unei cantități reduse de apă în alcaliceluloza presată, posibilitățile de reacție sînt mult mai limitate decît la prematurația chimică, cantitatea de apă de dizolvare care mai stă la dispoziție poate fi redusă în continuare prin mărimea și felul formării hidratului de sodă caustică. Schulz și Mertes [287] au încercat să descopere procesele parțiale de depolimerizare la prematurația în aer și să determine cantitatea de oxigen consumată pentru aceasta.

În primul stadiu al reacției se presupune o descompunere foarte rapidă a altor legături decît cele β-glucozidice dar al căror loc și structură nu au putut fi explicate; nu poate fi vorba de „locurile afînate“ postulate de Schulz și Huseman. Într-o a doua treaptă se vor oxida legăturile β-glucozidice într-o reacție care se desfășoară foarte încet, fără ruperea acestora. Această reacție va consuma 1/2 mol O_2. Mult mai repede va decurge o a treia treaptă, în care se produce disocierea lanțurilor, și în care se consumă 1 mol de O_2. Într-o a 4-a treaptă se vor perfecta în apropierea locurilor de disociere modificări la resturile de glucoză, aici are loc un consum de 3,5 mol O_2. Așa cum au găsit Entwestle, Cole și Wooding, se consumă o cantitate mai mare de oxigen, pentru toate celelalte reacții decît pentru reacțiile disociante de lanțuri.

Peste această concentrație, gradul de depolimerizare scade din nou rapid, pentru a rămîne apoi de la o concentrație a leșiei de 36% la același nivel. Ca și la prematurația chimică, A. Brassard consideră și la prematurația în aer a alcalicelulozei ca agent oxidant compusul peroxidic NaO . OH.

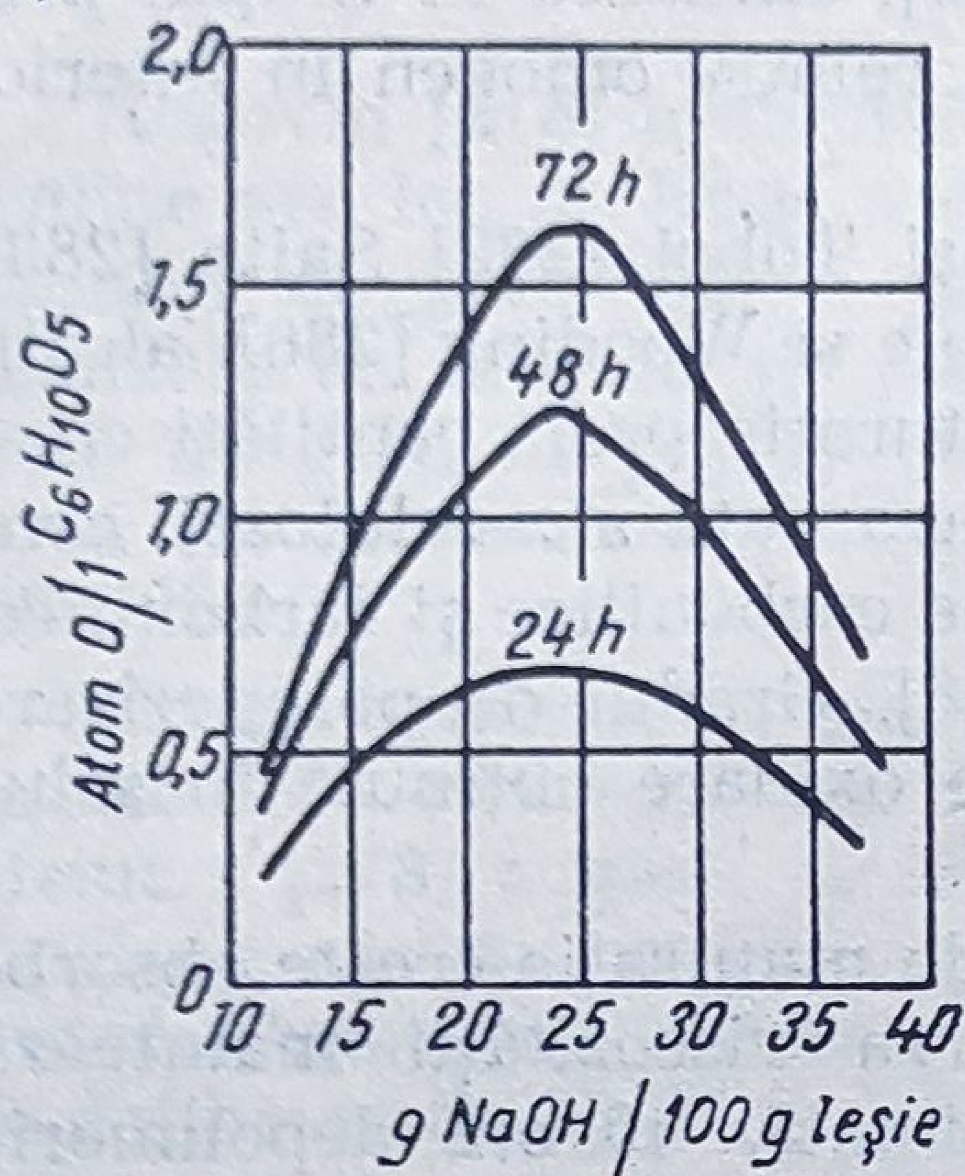


Fig. X.18. Reținerea oxigenului de către alcaliceluloza de bumbac în funcție de concentrația leșiei pe fibră.

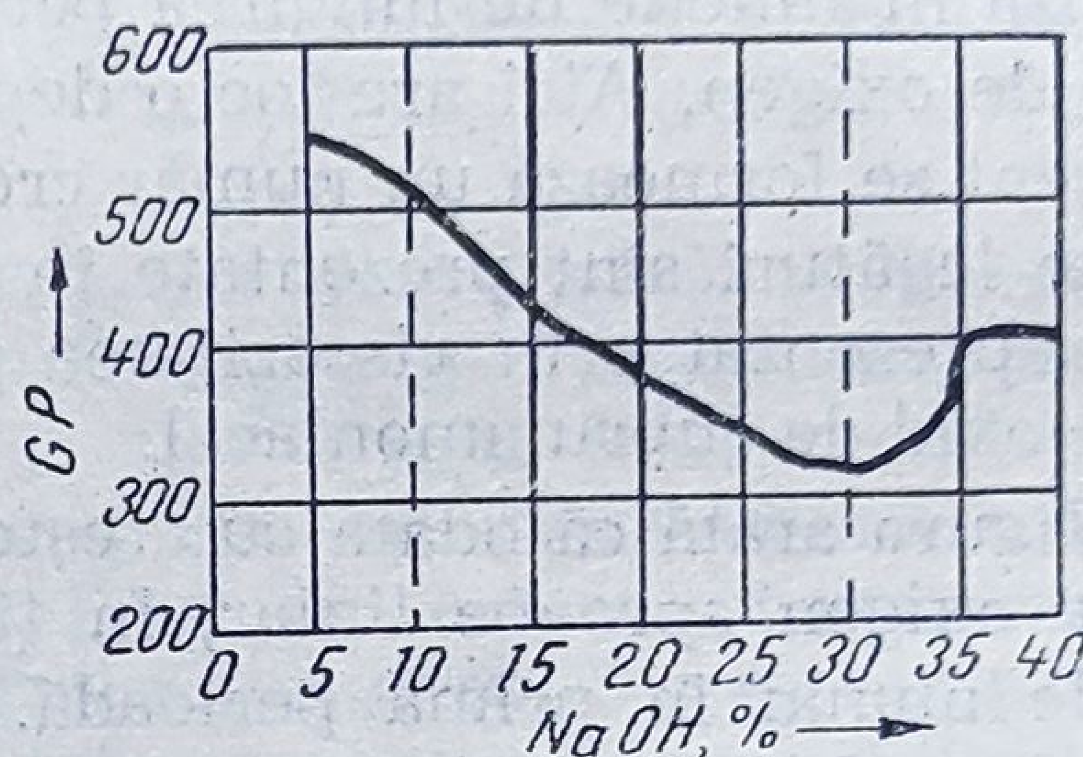
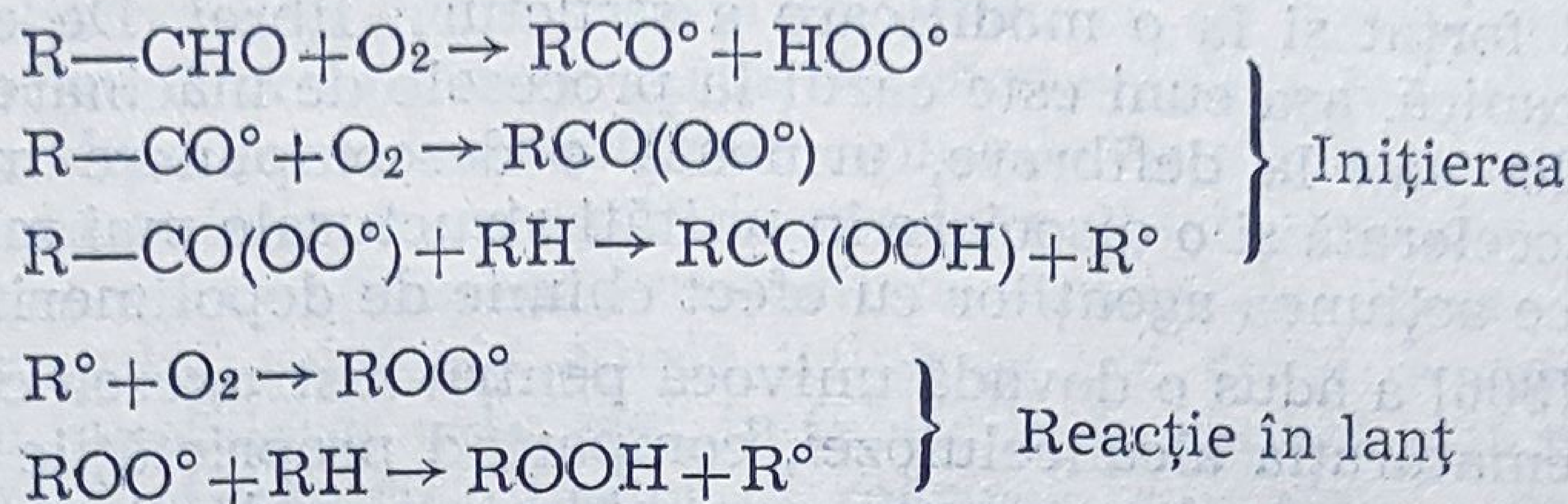


Fig. X.19. Gradele de polimerizare în funcție de concentrația leșiilor în decursul prematurației alcalicelulozei.

Contrariu prematurației chimice, la care agentul este împrăștiat omogen în lichidul de mercerizare, în cazul prematurației în aer el trebuie să se dizolve mai întîi în leșia aderentă pe fibre și să se ajungă apoi prin difuziune la locul de reacție, pentru a deveni eficace. Datorită existenței unei cantități reduse de apă în alcaliceluloza presată, posibilitățile de reacție sînt mult mai limitate decît la prematurația chimică, cantitatea de apă de dizolvare care mai stă la dispoziție poate fi redusă în continuare prin mărimea și felul formării hidratului de sodă caustică. Schulz și Mertes [287] au încercat să descopere procesele parțiale de depolimerizare la prematurația în aer și să determine cantitatea de oxigen consumată pentru aceasta.

În primul stadiu al reacției se presupune o descompunere foarte rapidă a altor legături decît cele β-glucozidice dar al căror loc și structură nu au putut fi explicate ; nu poate fi vorba de „locurile afînate" postulate de Schulz și Huseman. Într-o a doua treaptă se vor oxida legăturile β-glucozidice într-o reacție care se desfășoară foarte încet, fără ruperea acestora. Această reacție va consuma 1/2 mol O_2. Mult mai repede va decurge o a treia treaptă, în care se produce disocierea lanțurilor, și în care se consumă 1 mol de O_2. Într-o a 4-a treaptă se vor perfecta în apropierea locurilor de disociere modificări la resturile de glucoză, aici are loc un consum de 3,5 mol O_2. Așa cum au găsit Entwestle, Cole și Wooding, se consumă o cantitate mai mare de oxigen, pentru toate celelalte reacții decît pentru reacțiile disociante de lanțuri.

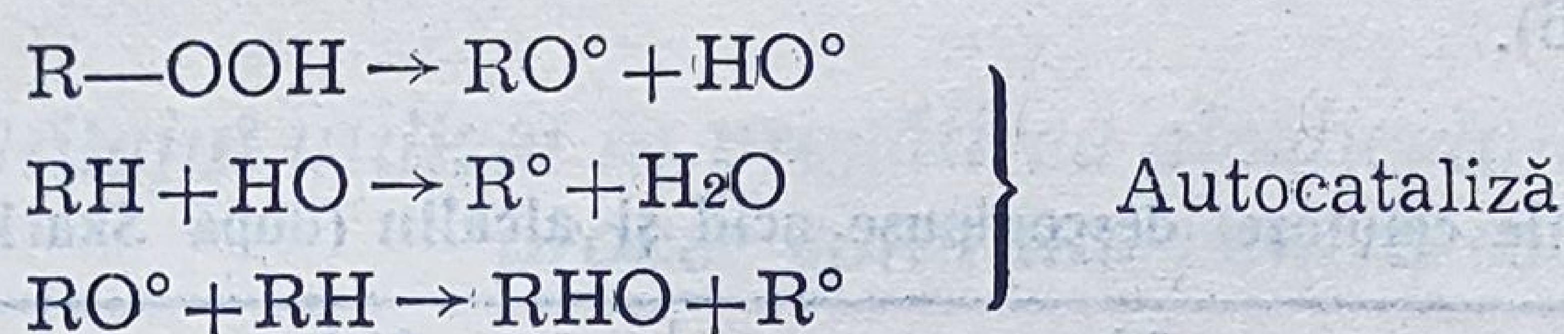
Entwistle, Cole şi Wooding [286] au ajuns la concluzia că la mecanismul de oxidare este vorba de o reacţie în lanţ care se desfăşoară cu formare de radicali liberi. Ei propun pentru aceasta următoarea schemă de reacţie unde R este rest de celuloză :



$$\left.\begin{array}{l} R{-}CHO + O_2 \rightarrow RCO^\circ + HOO^\circ \\ R{-}CO^\circ + O_2 \rightarrow RCO(OO^\circ) \\ R{-}CO(OO^\circ) + RH \rightarrow RCO(OOH) + R^\circ \end{array}\right\} \text{Iniţierea}$$

$$\left.\begin{array}{l} R^\circ + O_2 \rightarrow ROO^\circ \\ ROO^\circ + RH \rightarrow ROOH + R^\circ \end{array}\right\} \text{Reacţie în lanţ}$$

Peroxidul ROOH se poate descompune acum mai departe în radicali care produc autocataliza :



$$\left.\begin{array}{l} R{-}OOH \rightarrow RO^\circ + HO^\circ \\ RH + HO \rightarrow R^\circ + H_2O \\ RO^\circ + RH \rightarrow RHO + R^\circ \end{array}\right\} \text{Autocataliză}$$

Nu a fost însă clarificată întreruperea acestei reacţii în lanţ. Entwistle, Cole şi Wooding, presupun o unire a doi radicali prin formarea unei legături de valenţă principală.

Lindberg [288] indică din contra posibilitatea că întreruperea se poate produce şi în urma formării de apă oxigenată şi refacerea moleculelor de oxigen.

Mattor [289] a dezvoltat în legătură cu desfăşurarea prematuraţiei alcalicelulozei alte idei decît Entwistle, Cole şi Wooding. El opune mecanismului radicalic un mecanism ionic, în baza căruia descompunerea este determinată de ionul de apă oxigenată.

După autor, acest mecanism este capabil să explice mai bine desfăşurarea prematuraţiei decît mecanismul prin radicali liberi.

Pentru industrie este important că se cunoaşte faptul că gradul de eficacitate a prematuraţiei alcalicelulozei depinde de o serie întreagă de factori şi anume :

— durata [290, 291] ;
— temperatura ;
— concentraţia leşiei de imersie sau de amestec ;
— gradul de presare [292] ;
— gradul de defibrare [293, 294] ;
— presiunea aerului [292] ;
— structura alcalicelulozei [295—297] ;
— structura chimică a alcalicelulozei ;
— modul de iluminare [298, 299] ;
— prezenţa unor substanţe străine [300—305].

X.4.4. *Descompunerea structurală a alcalicelulozei*

Este cunoscut că procedeele aplicate pentru depolimerizarea celulozei duc în mod forțat și la o modificare a structurii fibrei. De exemplu la o acțiune mecanică, așa cum este cazul la procesele de măcinare, la acțiunea ultrasunetelor sau la defibrare, urmează o descompunere mai mult sau mai puțin accelerată și o disociere în unități structurale mai mici. La efecte similare duce acțiunea agenților cu efect chimic de depolimerizare.

Skark [306] a adus o dovadă univocă pentru distrugerea care se desfășoară la prematurația alcalicelulozei, comparînd proprietățile preparatelor de celuloză, care erau descompuse prin hidroliza acidă și prematurația la același grad de polimerizare. La preparatele obținute după diverse durate de tratare s-au determinat căldura de sorbție, capacitatea de umflare și colorare (tabelul X.6).

TABELUL X.6

Proprietățile celulozei descompuse acid și alcalin (după Skark)

Durata de tratare		2 h		24 h		48 h	
Felul tratării	**Materie primă**	**Alcalin**	**Acid**	**Alcalin**	**Acid**	**Alcalin**	**Acid**
Grad de polimerizare	685	620	640	415	440	350	370
Căldura de sorbție	2,2	2,93	1.8	2,75	2,05	2,6	2,0
Umflare	75	82	63	84	63	86	64
Primire de colorant	0,06	0,1	0,07	0,1	0,06	0,11	0,06

Tabelul arată că la același grad de descompunere probele tratate hidrolitic și cele supuse prematurației au proprietăți deosebite. Căldura de absorbție, capacitatea de umflare și capacitatea de primire a coloranților deci acele proprietăți, care lasă să se tragă concluzii asupra structurii fine a unui preparat de celuloză, sînt la probele care au fost supuse maturizării în mediu alcalin, în valorile lor la același grad de polimerizare, esențial mai înalte decît la cele descompuse hidrolitic. Preparatele degradate prin prematurația alcalină la aer, nu au suferit deci o modificare cu totul deosebită, ci așa cum se poate deduce, are loc numai mărirea însemnată a suprafeței interioare.

Deosebiri între preparatele degradate acid și prin prematurație se văd și la microscop. Astfel, probele degradate prin prematurație lasă să se vadă o strîngere, ramificare a capetelor fibrelor și o îngălbenire, pe care nu o arată preparatele descompuse acid. După Kilpper [307] celuloza depolimerizată prin prematurație arată și o altă comportare la sedimentare, probele prematurate prezintă o îngălbenire rapidă și o depunere a particulelor, ceea ce nu e cazul la probele descompuse acid.

Marschall [308] a găsit că descompunerea oxidativă duce mai repede la producerea de particule solubile în alcalii decît descompunerea hidrolitică.

Destructurarea celulozei, fie că se desfăşoară numai la alcalinizare sau abia la prematuraţie aduce dezavantaje în funcţionare practică dar şi unele avantaje. Un dezavantaj poate consta în aceea că se produc pierderi de substanţă, în măsura în care este vorba de părţi solubile în alcalii şi molecule în lanţ produse prin destructurare, solubile în alcalii, de un grad de polimerizare încă suficient. Avantajele produse pot fi considerate ca preponderente şi anume : afînarea structurii la alcalinizare duce la o înnobilare a materialului celulozic, unele uzine se pot servi de această proprietate pentru înnobilarea celulozei, în fabricile de viscoză prin dublă mercerizare, afînarea structurii fibrelor şi mărirea suprafeţei interioare la xantogenare duc la o reacţie mai bună şi mai omogenă, ceea ce, influenţează avantajos şi asupra proprietăţilor viscozei.

X.4.5. *Utilajul utilizat în pregătirea alcalicelulozei prin proces continuu pentru esterificare*

Alimentarea aparatelor de alcalizare continuă se face după mai multe sisteme care după modul de prindere a foilor de celuloză pot fi : alimentator cu cuţit, alimentator cu aspiraţie şi alimentator cu valţuri [1].

La Combinatul de fibre artificiale Brăila se utilizează sisteme moderne cu mare productivitate, în care pe o singură linie tehnologică compusă din alcalizor, presă de stoarcere, aparat de defibrare şi prematurare să se producă cantitatea de alcaliceluloză corespunzătoare la 20 tone de produse finite pe zi. În timpul funcţionării alcalizorul este alimentat continuu cu celuloză şi leşie de alcalizare al cărui debit este reglat automat în aşa fel că se menţine o suspensie de celuloză în alcalii de circa 3,5%. Suspensia se trimite prin omogenizator continuu spre presele cu site cu ajutorul unei pompe. După cele 2 trepte de presare alcaliceluloza sub forma unei pături continui trece la predefibrare şi apoi la defibratorul continuu. În fig. X.20 se prezintă schematic alcalizarea continuă a celulozei după modul descris.

Operaţia de defibrare are rolul cum s-a arătat, de a mări suprafaţa alcalicelulozei asupra căreia va acţiona sulfura de carbon. La noi în ţară se utilizează defibratorul cu valţuri dinţate [309, 220].

Pentru prematuraţie se utilizează sistemul cu benzi transportoare sistem Stoks în instalaţia de super cord şi prematuraţia în tambur rotativ înclinat pentru celofibre şi celofan. Tamburul de construcţie modernă (sistem Maurer Berne) are o lungime de 22 m, un diametru interior de 2,8 m, unghiul de înclinare de 1° şi turaţia de circa 0,25 rot/min.

Partea cea mai interesantă a tamburului de prematuraţie o constituie sistemul de golire care permite printr-un joc de diafragme să se varieze timpul cît materialul stă în aparat (fig. X.21).

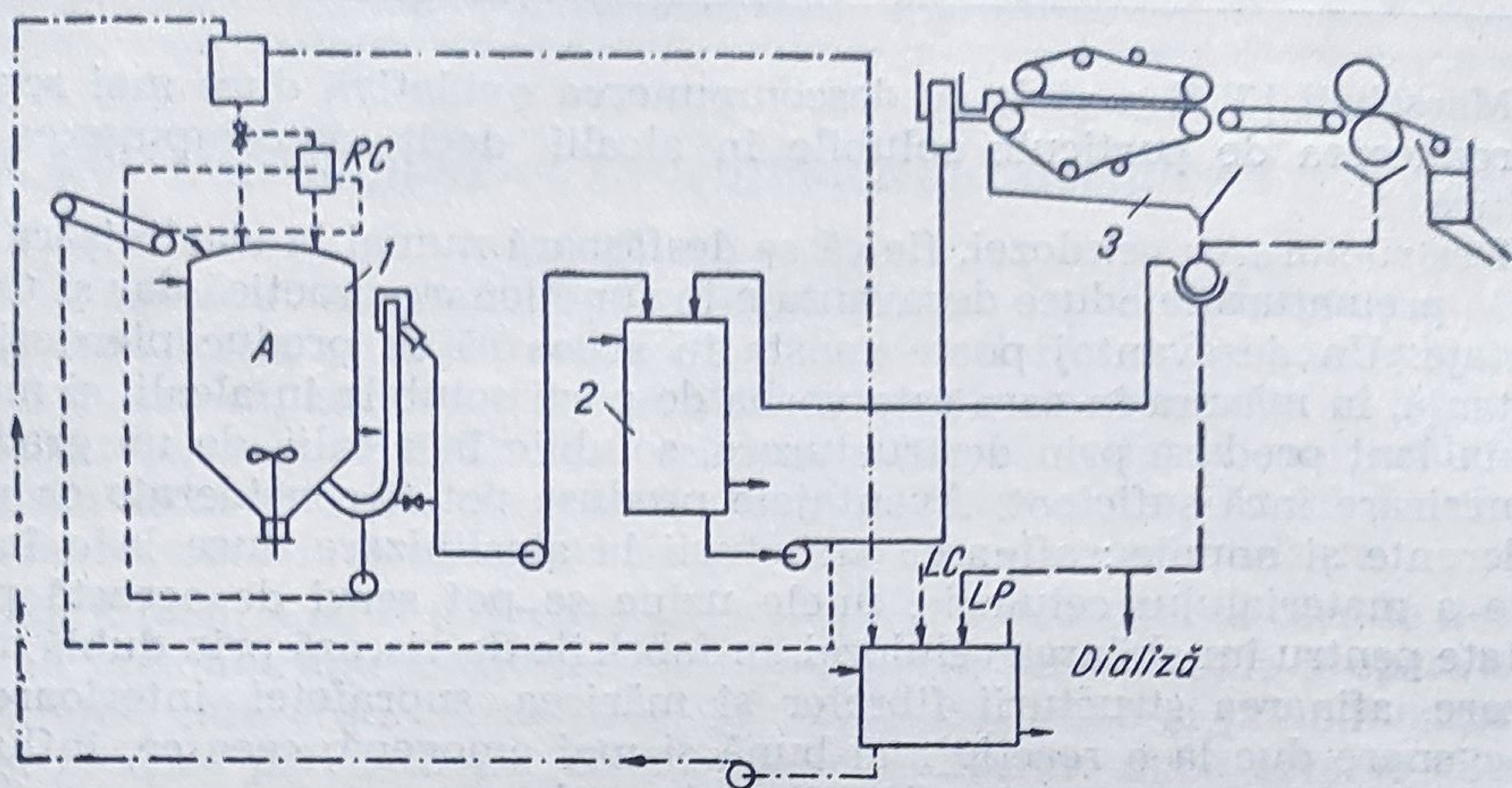
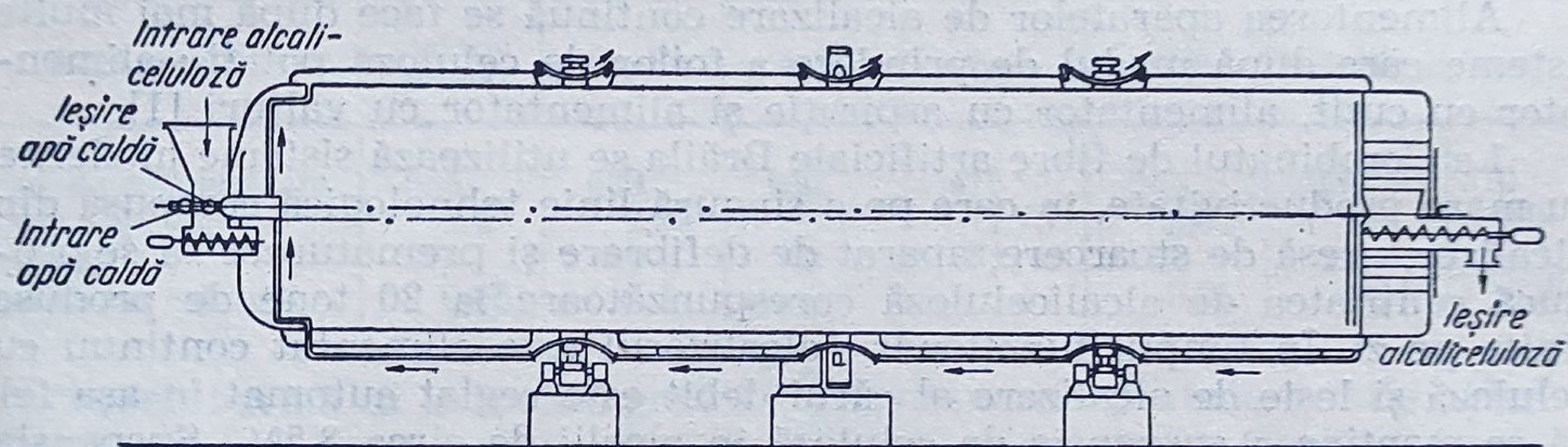


Fig. X.20. Obținerea alcalicelulozei în flux continuu :
1 — alcalizor; *2* — omogenizator; *3* — presa cu site.



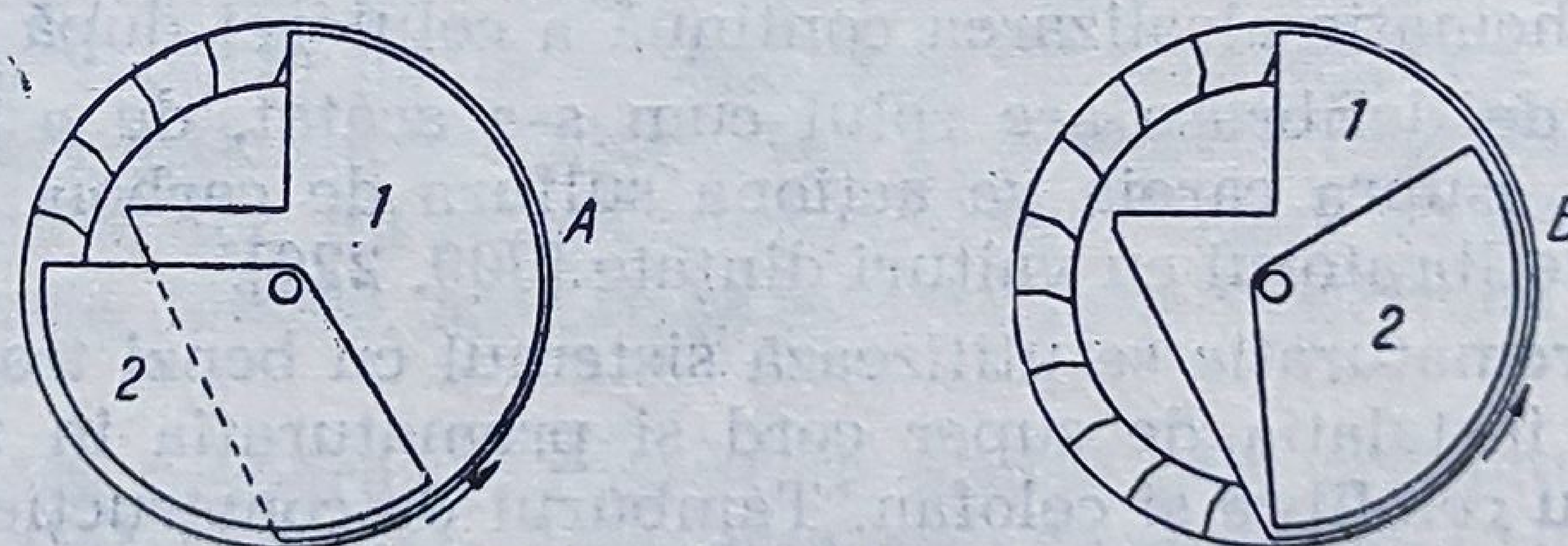


Fig. X.21. Schema tamburului rotativ pentru prematurație, cu dispozitiv de variație a timpului.

Parametrii de lucru diferă de la o fabrică la alta, temperatura de prematurare fixîndu-se cel mai frecvent între 30 și 40 °C, iar durata între 10 și 20 ore.

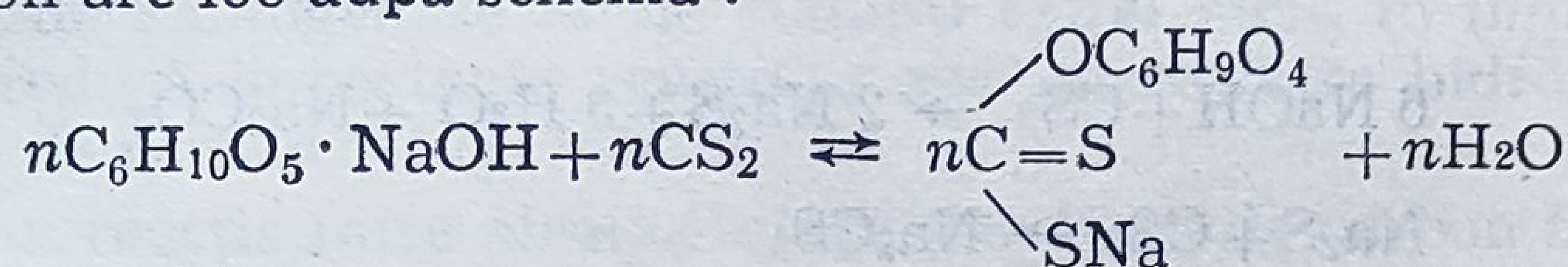
Alcaliceluloza de la prematurare este supusă operației de răcire la temperatura la care se va efectua xantogenarea apoi prin transportor cu benzi sau pneumatic se trimite într-un siloz de unde trece la operația de xantogenare.

X.5. Obținerea viscozei

X.5.1. *Prepararea xantogenatului de celuloză*

După terminarea procesului de prematurație, alcaliceluloza este supusă unei tratări cu sulfură de carbon, pentru a se obține un compus solubil în leșie diluată.

Formarea xantogenatului de celuloză, dacă se reprezintă numai radicalii glucozici ai moleculei de celuloză, care iau parte la reacția cu sulfura de carbon are loc după schema :



$$nC_6H_{10}O_5 \cdot NaOH + nCS_2 \rightleftarrows nC(OC_6H_9O_4)(=S)(SNa) + nH_2O$$

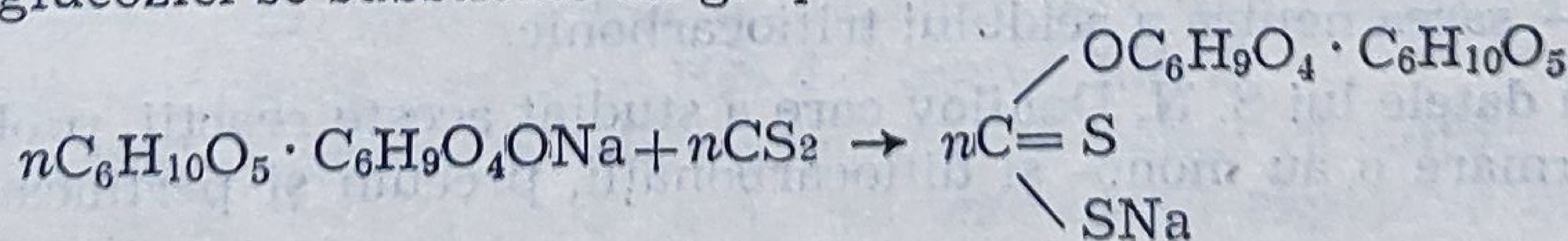
Această reacție este reversibilă, de aceea sub acțiunea hidroxidului de sodiu din alcaliceluloză se poate produce procesul invers, de saponificare parțială a xantogenatului format, mărind durata de esterificare.

Xantogenarea celulozei este posibilă numai după tratarea ei cu o soluție de 16—18% hidroxid de sodiu, pentru că aceste concentrații ale leșiei, necesare formării alcalicelulozei, sînt în condiții normale de alcalizare, minime pentru obținerea unui xantogenat complet solubil.

Analizîndu-se reacția de xantogenare dată, se pune întrebarea ce cantitate de sulfură de carbon trebuie utilizată la xantogenare și ce grad de esterificare al xantogenatului se realizează.

Prin indicele de esterificare γ introdus de prof. Z. A. Rogovin se înțelege numărul de grupe hidroxilice din 100 de radicali glucozici substituiți în procesul esterificării (aici xantogenării). Cum numărul total al grupelor hidroxilice de la 100 de radicali glucozici este egal cu 300, rezultă că în cazul unei esterificări complete maxime a celulozei $\gamma = 300$.

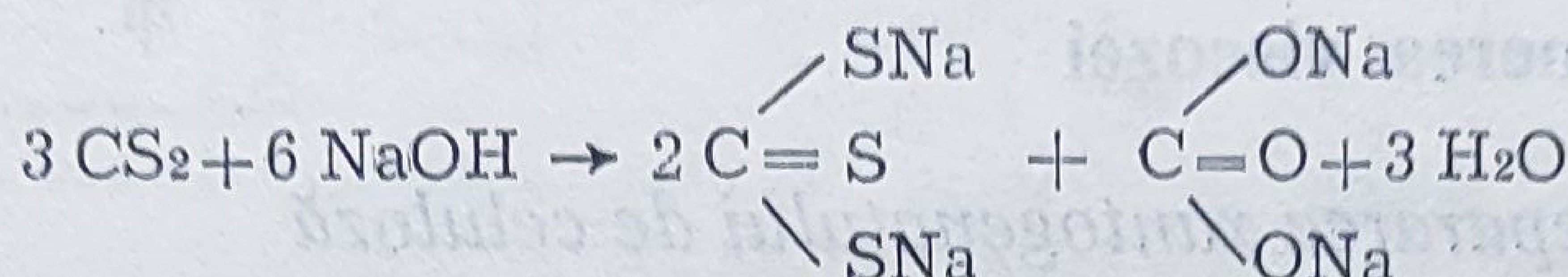
În practica industrială, în condițiile unei xantogenări normale, după procesul clasic de obținere a viscozei, se atinge, de obicei, $\gamma = 50$, adică la doi radicali glucozici se substituie un grup hidroxilic :



$$nC_6H_{10}O_5 \cdot C_6H_9O_4ONa + nCS_2 \rightarrow nC(OC_6H_9O_4 \cdot C_6H_{10}O_5)(=S)(SNa)$$

Este de reţinut că gradul de esterificare γ este numai o mărime medie statistică, pentru că în reacţia de esterificare incompletă nu are loc niciodată o repartiţie şi o substituţie uniformă a grupelor hidroxilice.

În reacţia de xantogenare, sulfura de carbon, afară de reacţia principală, este consumată şi pentru formarea unor produse secundare a căror compoziţie se modifică în funcţie de temperatură şi de durata reacţiei. Reacţia globală între sulfura de carbon şi hidroxidul de sodiu se reprezintă astfel :



În ultimul timp mecanismul acestei reacţii a fost precizat de savanţii sovietici, bazaţi pe rezultatele titrării potenţiometrice [310]. Ei au ajuns la concluzia că în faza iniţială a reacţiei dintre hidroxidul de sodiu şi sulfura de carbon se formează sulfură de sodiu din care apoi, în urma reacţiei suplimentare cu sulfura de carbon, se obţine tritiocarbonat de sodiu :



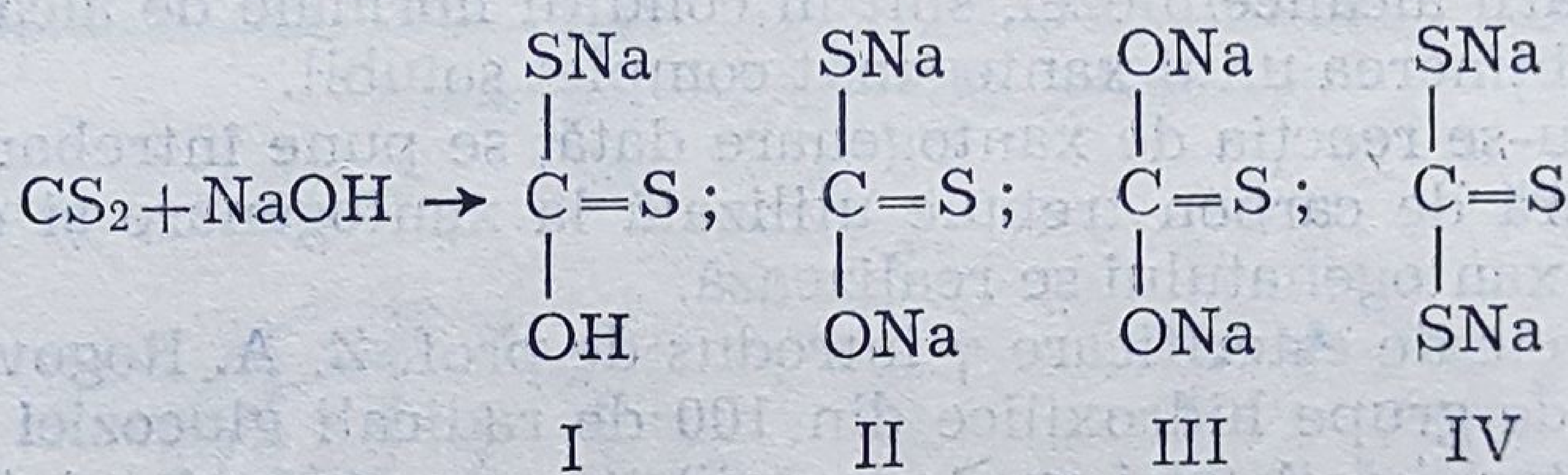
$$6\,NaOH + CS_2 \rightarrow 2\,Na_2S + 3\,H_2O + Na_2CO_3 \qquad (I)$$



$$Na_2S + CS_2 \rightarrow Na_2CS_3 \qquad (II)$$

Energia de activare a reacţiei (I) este egală cu 20,3 cal/mol şi a reacţiei (II) este de 12,8 cal/mol.

Reacţiile secundare care au loc prin acţiunea sulfurii de carbon asupra hidroxidului de sodiu se desfăşoară după una dintre schemele următoare :



unde :

I — sarea acidă a acidului ditiocarbonic ;
II — sarea neutră a acidului ditiocarbonic ;
III — sarea neutră a acidului monotiocarbonic ;
IV — sarea neutră a acidului tritiocarbonic.

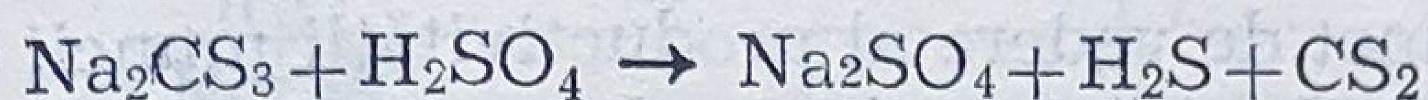
După datele lui S. N. Danilov care a studiat aceste reacţii, probabilitatea de formare o au mono- şi ditiocarbonaţii, precum şi pertiocarbonatul (Na_2CS_4).

Formarea produșilor secundari în timpul reacției de xantogenare nu este favorabilă din cauză că :

a — pentru formarea tiocarbonaților se consumă, funcție de condițiile reacției, o cantitate de sulfură de carbon de 20—30% din totalul utilizat la xantogenare ;

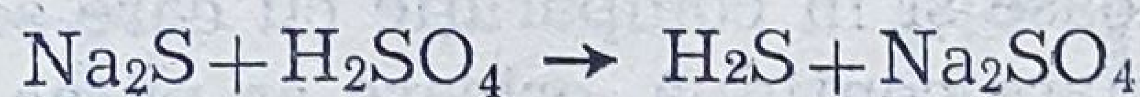
b — pentru formarea tiocarbonaților se consumă o parte din hidroxidul de sodiu reținut de alcaliceluloză, ceea ce provoacă scăderea stabilității soluției de viscoză ;

c — în timpul procesului de filare a fibrei se degajă o cantitate importantă de gaze nocive, ca urmare a descompunerii tiocarbonaților :



$$Na_2CS_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S + CS_2$$

și a sulfurii de sodiu :



$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + Na_2SO_4$$

Luînd în considerație explicațiile date, este necesar ca parametrii procesului de xantogenare să fie stabiliți astfel încît, în limita posibilităților, să fie redusă importanța reacțiilor secundare între hidroxidul de sodiu și sulfura de carbon [311].

Prin reacția între alcaliceluloză și sulfura de carbon se produce xantogenatul de sodiu și celuloză, un ester al celulozei, care este solubil într-o soluție slab alcalină sau chiar în apă, dînd viscoza. Cu ajutorul acestei reacții reușim a anula o parte din forțele de valență secundară, care leagă atît de strîns între ele lanțurile moleculare ale celulozei din zonele „cristaline" ale acesteia, făcînd astfel posibilă intrarea între aceste lanțuri ale apei. Se realizează astfel dispersarea acestor lanțuri moleculare în mediu alcalin, de unde apoi urmează să se regenereze sub formă mai mult sau mai puțin grupată în fibrele, firele sau foliile de hidratceluloză, care formează obiectul industriilor de viscoză. După cum s-a arătat, condițiile în care realizăm operația de xantogenare a alcalicelulozei, în primul rînd cantitatea de sulfură de carbon întrebuințată, fac să varieze factorul de esterificare (așa-numitul „*indice gama*") în limite destul de largi, de care depind în mare măsură proprietățile viscozei obținute și mersul operațiilor ulterioare de maturație și de filaj.

De asemenea, de cantitatea de sulfură de carbon utilizată precum și de conținutul în alcalii al alcalicelulozei depinde cantitatea de produse secundare, exprimată global în tiocarbonat de sodiu, și care este de dorit să fie cît mai redusă, atît spre a micșora consumul de CS_2 cît și spre a limita, pe cît posibil, degajările nocive de H_2S din timpul filării.

Dacă mai adăugăm la cele de mai sus și faptul că sulfura de carbon este un produs toxic și care formează amestecuri explozive cu aerul în limite foarte largi, ne putem explica prudența cu care s-a procedat în faza

aceasta atît de importantă a procesului tehnologic, precum şi evoluţia relativ înceată a aparaturii utilizate.

Datorită acestor cauze şi nu numai spiritului conservator al anumitor producători, mai putem întîlni încă, într-unele fabrici de mătase sau de cord din viscoză vechile barate rotunde sau hexagonale cu capacitate de producţie redusă şi necesitînd un volum ridicat de manoperă pentru încărcare, deservire şi golire.

Trebuie să spunem însă, că deşi nu s-a reuşit încă a se realiza industrial xantogenarea continuă, tehnica modernă şi-a făcut loc şi în această fază a tehnologiei viscozei, în care s-au realizat, de asemenea, progrese considerabile, atît din punct de vedere al productivităţii muncii cît şi al siguranţei de exploatare. Există astăzi agregate de xantogenare suficient de perfecţionate şi de productive cu ajutorul cărora se pot realiza viscoze în condiţiile cele mai pretenţioase şi în comparaţie cu care se pune problema dacă un sistem de xantogenare continuă, oricare ar putea fi acesta, ar prezenta vreun avantaj substanţial.

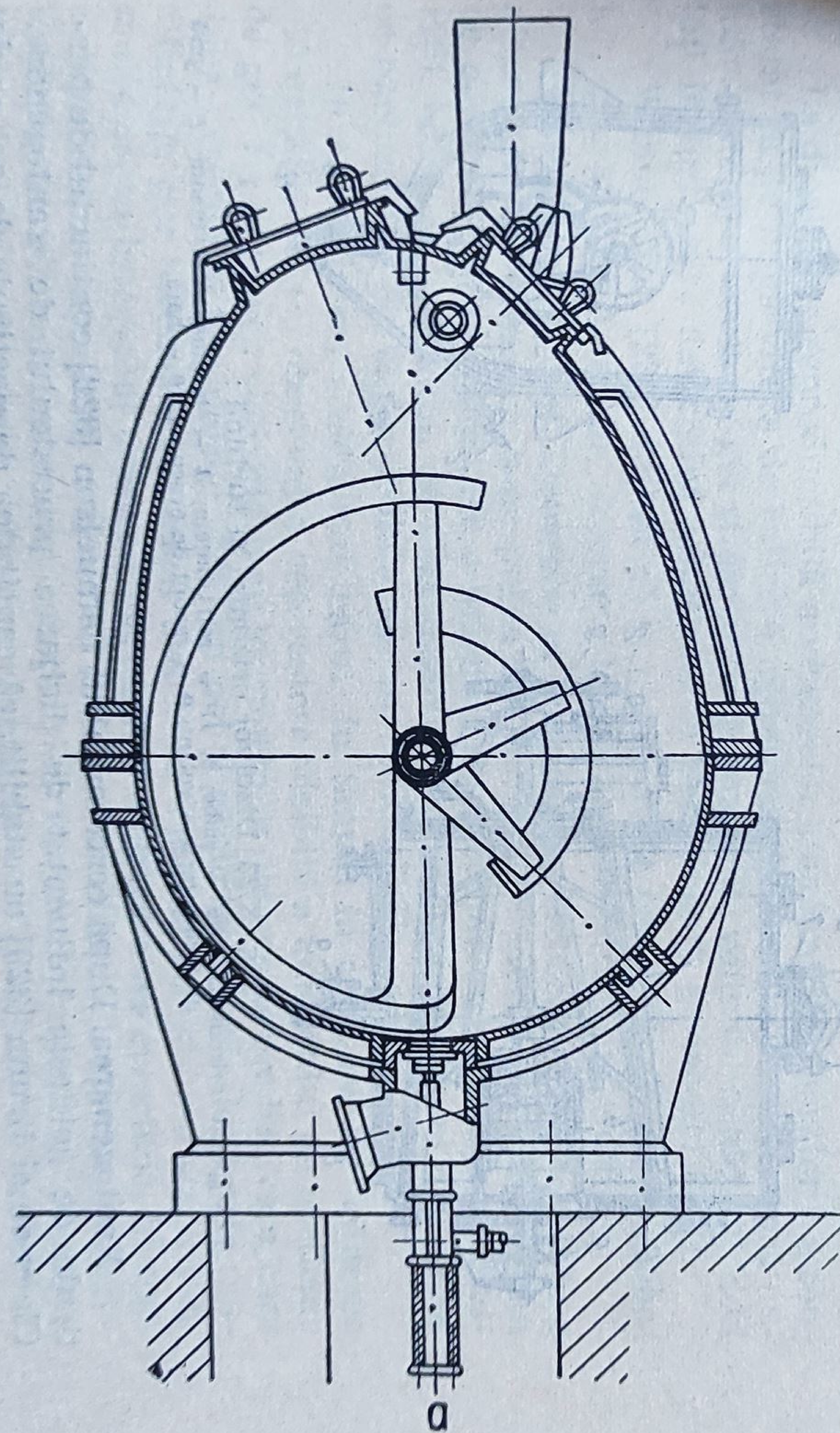
Evoluţia tehnologică, de la barata clasică la xantogenorul modern de mare capacitate de funcţionare, în întregime programat, s-a făcut treptat, mai întîi mărindu-se cantitatea de alcaliceluloză pentru o şarjă de sulfurare, deci mărind dimensiunile baratei, trecînd apoi la ideea „xantogenării în emulsie", ajungînd la elaborarea şarjelor finite de viscoză într-un singur aparat şi terminînd cu metoda obţinerii în aparatul de xantogenare a unei „semiviscoze" folosită astăzi cel mai mult în fabricile moderne.

Adoptarea în viitor a unui procedeu de xantogenare continuă va depinde, în orice caz, în afară de factorul de siguranţă faţă de riscurile de explozii, de factorul economic, întrucît se pare că, în toate încercările făcute pînă în prezent în acest domeniu, consumurile de sulfură de carbon, cel mai costisitor dintre materialele folosite la fabricarea viscozei, au fost foarte ridicate.

Deocamdată, sistemul de xantogenare cu maşini SIMPLEX de mare capacitate, complet automatizat şi programat, constituie soluţia tehnologică cea mai simplă şi mai economică şi care este aplicată şi la Combinatul de fibre artificiale Brăila (fig. X.22).

Factorii principali care determină gradul de esterificare, caracteristicile xantogenatului de celuloză obţinut şi condiţiile de lucru sînt :

— concentraţia leşiei la alcalizare [312, 313] ;
— gradul de presare al alcalicelulozei ;
— cantitatea de sulfură de carbon [314, 315] ;
— presiunea de vapori a sulfurii de carbon [316] ;
— temperatura de lucru [317] ;
— durata de reacţie [318—321].



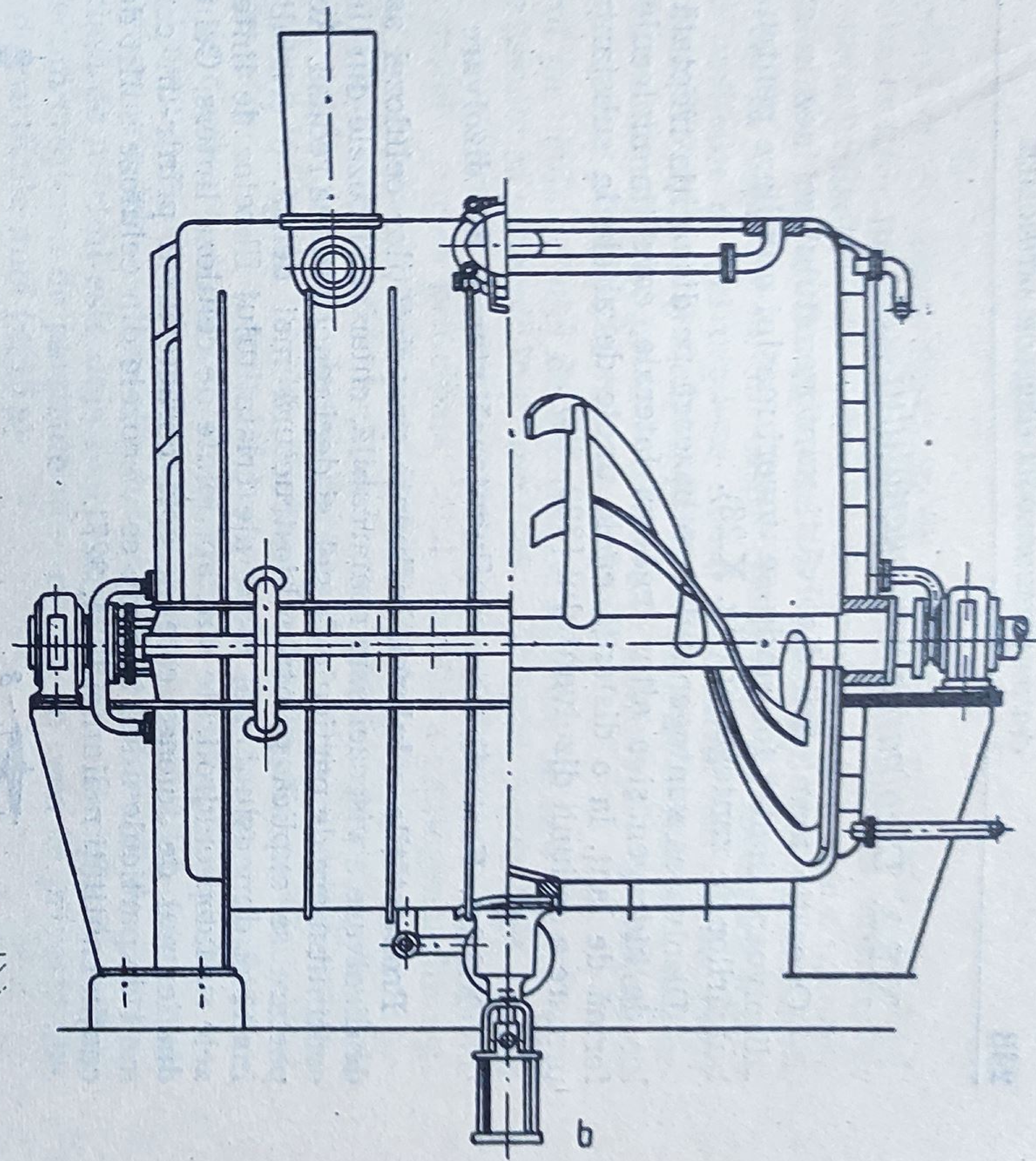


Fig. X.22. Xantogenorul „Simplex“ :
a – secțiune transversală; *b* – secțiune longitudinală.

X.5.2. *Dizolvarea xantogenatului*

Operația terminării dizolvării xantogenatului se face în așa-numitele „dizolvoare finale“ folosindu-se uneori mașini auxiliare pentru mărunțirea bulgărilor de xantogenat (fig. X.23).

Dizolvarea xantogenatului se bazează pe dispariția treptată a legăturilor de hidrogen și a altor legături laterale, care țin moleculele lungi în formă de lanț, la o distanță egală unele de altele în substanța solidă, ca urmare a acțiunii dizolvantului [322, 323].

X.5.2.1. Factorii care influențează starea de dizolvare a viscozei

Proprietățile celulozei. Influența proprietăților celulozei asupra stării de dizolvare a viscozei este remarcabilă, chiar și viscozele din linters au un conținut mare de particule de gel, și deci reactivitatea redusă. Această comportare se explică printr-o biostructură mai densă, o cristalinitate mai inaltă și dimensiuni mai mari ale cristalitului fibrelor de linters. Celulozele sulfat prehidrolizate sînt apropiate de celuloza linters. Celuloza sulfat din lemnul de foioase este deseori caracterizată printr-un conținut mai inalt de particule mici, în timp ce viscozele din celuloze sulfit de rășinoase conțin cantități mai mici [324, 327].

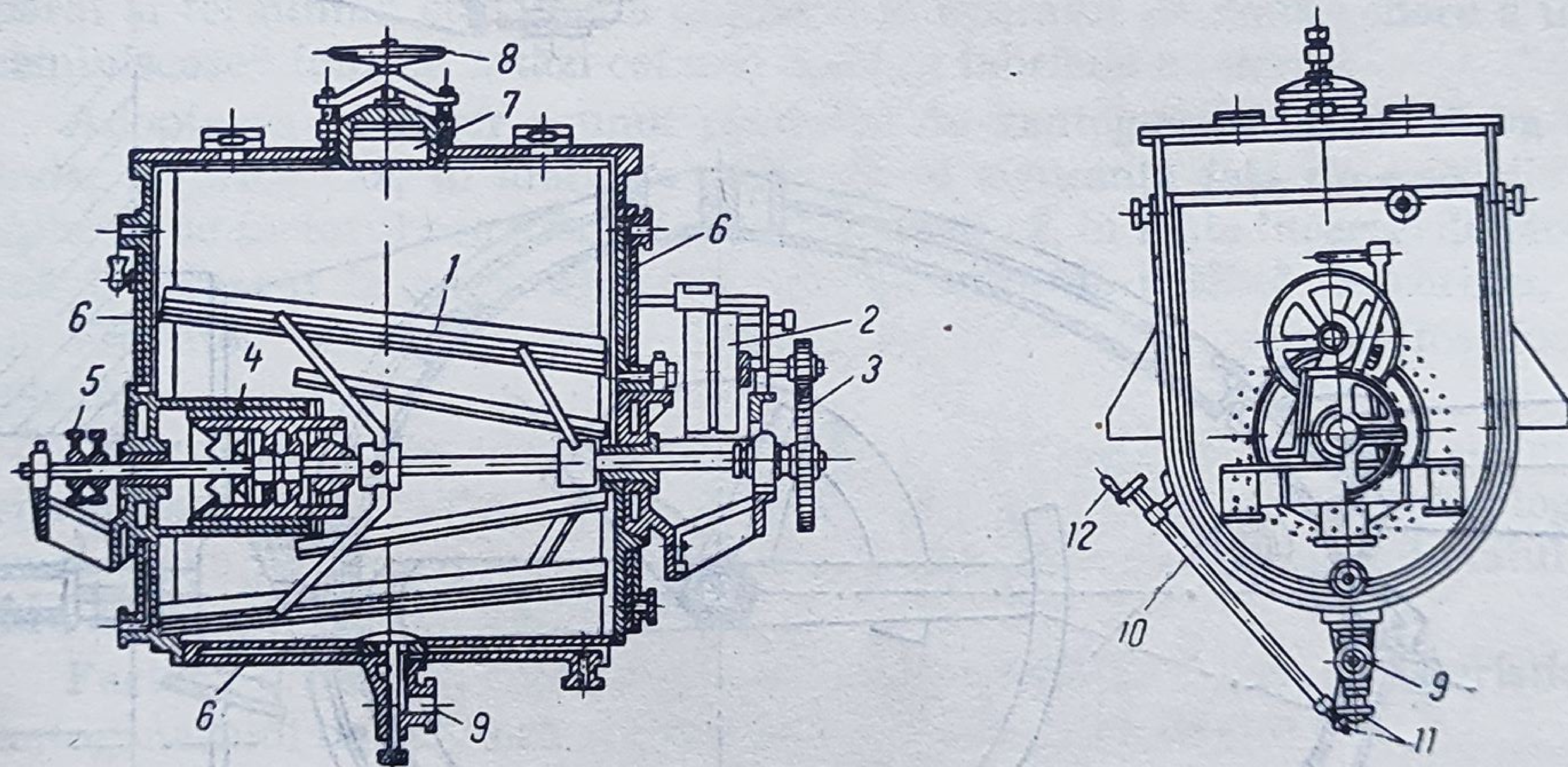


Fig. X.23. Dizolvor orizontal și turbină :
1 — palete orizontale; 2, 5 — șaibe; 3, 11 — roți dințate; 4 — turbina; 6 — manta; 7 — gură de încărcare; 8 — volant; 9 — racord de evacuare; 10 — bară.

Xantogenarea. După cercetarea lui Samuelson [328] conținutul de particule de gel este influențat de dirijarea procedeului de xantogenare. Claesson și Brunn [329] au stabilit, că cantitatea de particule de gel scade

remarcabil odată cu creșterea cantității de sulfură de carbon, la xantogenare. După observațiile lui Parks și Jurbergs [330] o creștere a cantității de sulfură de carbon utilizate de la 30 la 34% determină o reducere a numărului de particule de gel cu un diametru de 4,5—5,0 μ cu o cincime mai mult.

Dizolvarea. În legătură cu influența condițiilor de dizolvare asupra cantității de particule de gel produse există cercetările lui Treiber [331], Kolos [332] ca și Nicolaysen și Borgim [333]. După aceștia numărul de particule de gel cu o dimensiune peste 15 μ scade în primele 25—50 minute ale dizolvării rapid, apoi pînă la 200 minute mai încet.

Numărul particulelor mici de ordinul de mărime de la 7 la 15 μ, care descrește de asemenea puternic în prima sută de minute, crește după această perioadă din nou. Această comportare care apare curioasă la început poate fi explicată astfel : partea principală, total solubilă a xantogenatului este împărțită într-un proces de fărîmițare oarecum în trepte, la început în special mecanic și apoi este adusă în soluție, la care numărul de particule scade uniform în diversele clase de mărimi. Particulele mai mari, rezistente sînt împărțite aici sub influența forțelor tăietoare, atîta timp în particule mici, cît ajung aceste forțe. Într-o anumită treaptă de mărime care depinde de intensitatea de dizolvare, acest proces de divizare se va opri mai mult sau mai puțin. Pentru fiecare particulă mare pe cale de dispariție, apar multe mai mici. Deoarece scăderea treptelor intermediare existente, de dizolvare în această clasă de mărimi este deja foarte mică în faza finală a dizolvării, se observă acum creșterea de particule mici de gel, în ceea ce privește numărul total de particule mici ($<15\,\mu$).

La dizolvarea reproductibilă a viscozelor standard în laborator s-a constatat că pe lîngă viteza de rotire a agitatorului, au o influență asupra numărului de particule de gel și așezarea geometrică, volumul lichidului, deci toți factorii, care determină amestecarea permanentă a viscozei [331].

Wennerblom [334] a găsit că și numărul de particule de gel al probelor, care au fost luate din diversele locuri ale solventului este diferit.

Maturarea viscozei. Deoarece la maturarea viscozei are loc mai întîi o dispersare și agregare, s-ar putea întîmpla ca și modificarea numărului de particule de gel, respectiv a mărimii să se schimbe cu variația viscozității, adică, la un minim de viscozitate ar exista și numărul cel mai redus de particule de gel și particulele cele mai mici [335].

În realitate nu acesta este cazul. În timpul în care are loc scăderea viscozității, nu s-a observat o descreștere vizibilă a numărului de particule de gel. La scăderea viscozității au loc mai mult defecte de predizolvare, care după Lyselius și Samuelson [336] nu pot fi explicate chimic decît prin modificările pur mecanice ale stării dizolvate. Față de aceasta s-a stabilit de multe ori în intervalul creșterii viscozității o structurare crescîndă, în special înainte de agregarea viscozei. O astfel de asociație sau agregare, a particulelor de gel care se desfășoară paralel, nu apare imposibilă deoarece s-au observat într-adevăr efecte corespunzătoare la soluții de acetat de

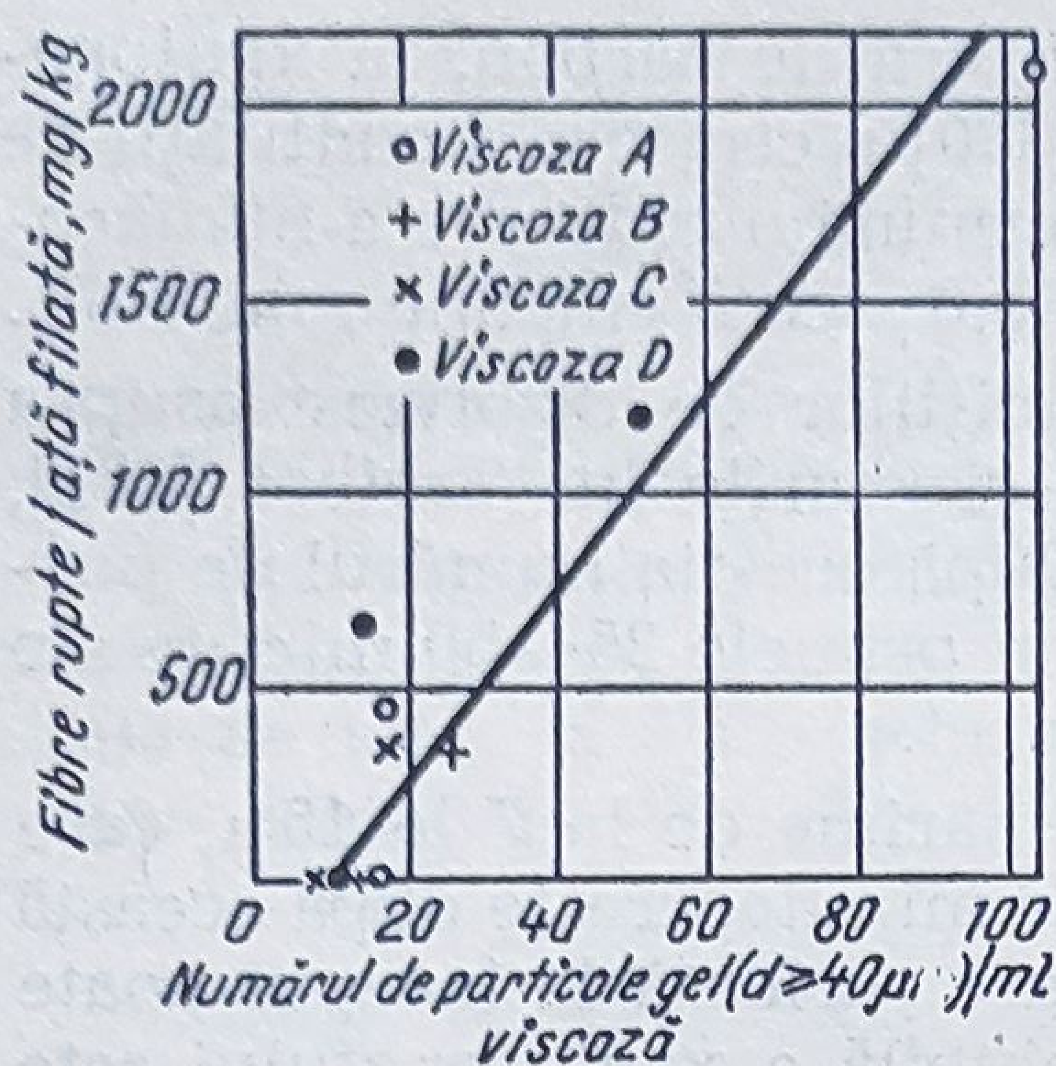


Fig. X.24. Influenţa numărului de particule de gel asupra numărului de ruperi de fire, la filare.

celuloză [337] şi soluţii de nitrat de celuloză [338].

Această problemă a fost tratată de curînd mai îndeaproape de Koles [339]. Cercetările asupra viscozei, preparate din celuloze sulfat cu prehidroliză înnobilate sau foarte sărace în extrase şi urmărirea numerelor de particule de gel la nivelul de înregistrare (>7, >15 şi >24 μ diametru) nu au arătat o modificare însemnată cantităţii de particule la maturarea viscozei care fusese întinsă pînă la o cifră Hotterath de ~4. Un adaos de soluţie de xantat de xilan nu a modificat practic aceasta. Din contră la încercări cu celuloze sulfit bogate în răşină s-a observat o creştere a particulelor, care în acest caz se bazează pe o aglomerare a particulelor de răşină.

Procesul de filare şi proprietăţile fibrei. Există puţine cercetări în legătură cu influenţa procesului de filare asupra proprietăţilor fibrei prin starea de soluţie a viscozei, probabil că motivul constă în greutatea de a efectua astfel de cercetări la scară de laborator. Totuşi observaţiile din practică dovedesc că mărimea şi numărul de particule în viscoză au o influenţă remarcabilă asupra desfăşurării filării.

În general există părerea, că xantogenatul trebuie să fie dizolvat cît se poate de fin şi de omogen. Eforturile în fabricile de viscoză sînt din această cauză îndreptate în această direcţie, şi ca un rezultat al acestor eforturi se poate menţiona faptul că în decursul anilor cantitatea de viscoză pe suprafaţa de filtrare creşte mereu.

Despre influenţa conţinutului de particule asupra numărului de ruperi ale firelor intervenite la filare se vorbeşte în cercetările lui Jonsen [1], figura X.24 redă rezultate obţinute de acesta. Se observă că la o duză cu un orificiu cu diametrul de 50 μ este periculos un conţinut de 10 particule per milimetru viscoză cu un diametru ≧ 40 μ.

Se mai remarcă, că starea de soluţie şi cu aceasta şi desfăşurarea filtrării pot fi influenţate esenţial prin utilizarea agenţilor superficial activi.

X.5.3. *Filtrarea şi dezaerarea viscozei*

După cum se ştie, operaţiile tehnologice, care au loc în sala de maturaţie, aşa-numita „pivniţă de viscoză", au un dublu scop :

— purificarea viscozei, prin îndepărtarea impurităţilor, cu ajutorul filtrărilor repetate, precum şi îndepărtarea bulelor de aer din viscoză ;

— maturarea viscozei, adică păstrarea acesteia un timp anumit la o temperatură constantă, în vederea atingerii parametrilor optimi pentru filare.

Evoluţia tehnicii din ultimii ani în acest sector al fabricaţiei viscozei a fost destul de lentă. Astfel, în domeniul filtrării viscozei, nu se poate spune că s-au realizat progrese demne de menţionat. Se folosesc în continuare filtrele-presă cu plăci şi rame şi se fac, ca şi înainte, două sau trei filtrări. Ca material filtrant domină şi acum ţesăturile de bumbac, folosindu-se uneori, acolo unde acest material poate fi găsit pe piaţă, ţesături din fibre policlorvinilice, mai rezistente la spălări repetate (tabelul X.7).

În fine, pentru viscoza destinată fibrelor polinozice, se mai utilizează încă într-unele fabrici carton din linters, montat între două tifoane din fire poliamidice.

TABELUL X.7

Model de contexturi utilizate la filtrarea viscozei

Nr. filtrării	Numărul de pînze			
	Molton	Barchet	Batist	Vată
I	1	2	—	—
a II-a	1	2	1	—
a III-a	1	2	2	1

Construcţia filtrelor-presă este cea tradiţională. Evoluţia tehnică se face simţită numai în ceea ce priveşte dimensiunea elementelor presei ; se utilizează în mod curent filtre-prese cu rame de 1×1 m.

În sfîrşit, tinde să se răspîndească în toate fabricile de viscoză sistemul de strîngere hidraulică a pachetului de rame şi plăci. Uneori se aplică aici sistemul centralizat, folosind o singură staţie de comprimare a uleiului, care este trimis prin conducte la pistoanele tuturor preselor din sala de maturaţie, alteori se preferă sistemul individual, fiecare presă avînd o mică pompă manuală, cu ajutorul căreia se comprimă uleiul din pistonul de închidere al presei respective.

În ceea ce priveşte maturarea viscozei, trebuie să remarcăm îndeosebi faptul că, spre a face economie de spaţiu, se caută astăzi a se scurta timpul de maturaţie ridicîndu-se temperatura viscozei şi, implicit, a sălii de maturaţie. În loc de temperaturi de ordinul a 14—15 °C se folosesc de cele mai multe ori temperaturi de 22—26 °C, prevăzîndu-se mantale de temperare pentru toate recipientele în care se stochează viscoza, precum şi schimbătoare de căldură, de tipul clasic tubular sau uneori din cele cu elemente de grafit, spre a încălzi viscoza, scurtîndu-i astfel simţitor timpul de maturare şi uşurîndu-i în oarecare măsură filtrarea şi dezaerarea.

Trebuie să recunoaştem că în acest domeniu al filtrării mai sînt multe de făcut, însă încercările de raţionalizare şi modernizare, de pildă prin introducerea filtrării continui, n-a avut succes pînă în prezent.

Se pot cita, numai cu titlu informativ, unele experienţe mai vechi de înlocuire a filtrării clasice, prin pînze, cu separarea impurităţilor pe calea ultracentrifugării. Cercetători japonezi au încercat să înlocuiască filtrarea întîia cu trecerea viscozei prin ultracentrifuge tip SHARPLESS, funcţio-

nînd cu 20 000 rot/min. Deşi s-a reuşit o separare destul de bună a impurităţilor grosiere (minerale, fibre nedizolvate sau umflate etc.), pierderile de viscoză au fost prea mari pentru ca procesul să poată deveni rentabil.

În ultimul timp se experimentează un nou sistem de filtrare a viscozei şi anume folosirea filtrelor cu suspensie de tipul FUNDA, la care stratul filtrant să fie un material ieftin şi de o inerţie chimică suficientă, de exemplu granule de policlorură de vinil. Dacă această metodă va izbuti, vom putea spune că s-a realizat un progres sensibil în sensul continuării filtrării viscozei, ţinînd seama că filtrele FUNDA sînt astfel construite încît pot funcţiona după un ciclu continuu, programabil automat, nefiind nevoie să fie nici curăţite, nici deschise pentru schimbarea materialului filtrant.

Odată cu mărirea capacităţii fabricilor, în primul rînd a celor de celofibre s-a ivit necesitatea manipulării unor volume foarte mari de viscoză.

Astfel, la o producţie zilnică de 120 t fibre şi la un conţinut de 9% α-celuloză în viscoză, dacă timpul total de maturaţie este de numai 24 ore, avem totuşi nevoie să manipulăm în sala de maturare un volum de circa 1 200 m^3. Dacă s-ar folosi în acest scop sistemul clasic de rezervoare de maturaţie de 10—12 m^3 capacitate, am ajunge la un număr de circa 100 bucăţi de astfel de rezervoare, plus nenumărate ventile, kilometri de conducte, ş.a.m.d. Unica soluţie spre a simplifica problema a fost mărirea volumului rezervoarelor, legată dacă e posibil de „continuizarea" maturaţiei, adică de desfiinţarea ventilelor şi de trecerea neîntreruptă a viscozei din rezervor în rezervor, cazul rezervoarelor proiectate de firma Maurer-Berne şi utilizate la Combinatul de fibre artificiale Brăila.

X.6. Filabilitatea viscozei, respectiv proprietatea de a forma fire

Coerenţa condiţionată prin puncte de aderenţă temporare al fazei disperse din viscoză conferă acesteia proprietatea de a forma fire. Prin aceasta se înţelege că la scurgerea dintr-un vas adecvat, dintr-o pipetă, sau capilară, se formează un fir lichid, care are o lungime anumită, pentru a se rupe apoi, iar o parte să-şi redobîndească lungimea sa interioară. Acelaşi fenomen apare şi prin aceea că un corp imersat în viscoză, ca de exemplu o vergea din sticlă, cînd este scos, trage în urma sa un fir lichid. Jochims [340] ca şi Thiele şi Lamp [341] au creat aparate pentru a urmări prin măsurători proprietatea de filabilitate a viscozelor. Lungimea firului lichid produs este folosită ca măsură pentru „filabilitatea" viscozei respective.

Denumirea de filabilitate se bazează pe cunoaşterea că filabilitatea unui lichid constituie premize, ca din el să se tragă fire solide. Este necesar să se menţioneze că filabilitatea şi comportarea la filare nu sînt acelaşi lucru în sens practic [342] ; în industrie se înţelege prin filabilitate mai degrabă comportarea generală în procesul tehnic al filării unei viscoze, ceea ce nu depinde numai de filabilitatea ei.

Mult timp s-a crezut că filabilitatea ar fi o proprietate a unor substanţe chimice anumite. Cercetările lui Oswald [343] au dus totuşi la constatarea că la filabilitate nu se pune problema unei proprietăţi constitutive a substanţei dizolvate, ci mai degrabă este vorba despre o stare chimică — coloidală anumită, pe care o pot prelua lichidele filabile în anumite condiţii.

Pentru a afla aceste condiţii, au fost efectuate cercetări detaliate care pun problema de a lega filabilitatea cu celelalte proprietăţi chimice şi chimicoloidale ale viscozei, ca viscozitate, starea soluţiei, gradul de maturaţie, gradul de polimerizare, tensiunea superficial activă ca şi viscozitatea structurală şi în acest sens s-a căutat sistematic să se descopere legături între aceste proprietăţi şi filabilitate [344—347].

După constatările lor, se ajunge la concluzia că o filabilitate înaltă există :

— la o anumită viscozitate suficient de înaltă ;
— la o valoare anumită a viscozităţii limită ;
— la o anumită viscozitate diferenţială ;
— la un anumit grad de maturaţie ;
— la o viscoză neprelucrată mecanic prea intens ;
— la o tensiune superficială scăzută a viscozei.

Toate aceste rezultate confirmă presupunerea lui Oswald, după care filabilitatea este legată de o stare chimic coloidală anumită. Sistemul trebuie să posede o anumită viscozitate, acest lucru fiind necesar, ca să existe de fapt o compactizare, în firul lichidului şi ca să se dea suficientă substanţă la tragerea firului. Aici este indiferent, aşa cum o arată cercetările, dacă viscozitatea avantajoasă pentru filabilitate a fost determinată de gradul de polimerizare, de gradul de substituţie sau de gradul de maturaţie al viscozei, ceea ce face să se deducă din împrejurare, că valorile optime de filabilitate pot fi situate în funcţie de viscoza existentă la diverse durate de maturaţie. Pentru a aduce rezultatele la un numitor comun, se poate spune că există o filabilitate optimă, cînd particulele dispersate în viscoză au atins o anumită mărime prin asociaţie sau agregare.

Faptul că filabilitatea creşte şi în primele ore de maturaţie, în timp ce viscozitatea scade, poate fi uşor explicat prin aceea că agregatele de lanţuri care mai există aici, care depăşesc mărimea necesară pentru filabilitatea optimă, se împart prin xantogenare umedă şi se formează asociaţii legate doar prin puncte de prindere temporară, fiind de mărimea necesară.

Este important ca punctele de prindere între asociaţii să fie temporare, deci libere şi să nu se fi format încă asociaţii sau agregate cu puncte de prindere fixe, aşa cum e de pildă cazul la viscoze înalt maturate. Aceasta reiese din scăderea filabilităţii la viscoză cu grad de maturaţie ridicat, puncte de prindere permanente ar împiedica particulele să se deplaseze în direcţia de curgere. Efectul favorabil a agenţilor superficial activi ar trebui să fie explicat printr-o ridicare a capacităţii de curgere, prin diminuarea

tensiunii superficial active a sistemului. Observaţia că în prezenţa agenţilor superficial activi maximul de filabilitate va fi deplasat spre durata de maturaţie mai lungă se poate explica prin aceea că agenţii superficial activi acţionează împotriva unei cristalizări în grup, adică ele întîrzie formarea de particule cu puncte de prindere. Erbring ca şi Thiele şi Lamp au stabilit că există o filabilitate optimă atunci cînd viscoza trece de la starea de soluţie la starea de gel.

Unii cercetători au arătat că filabilitatea creşte odată cu descreşterea viscozităţii structurale. Această presupunere este apropiată de realitate deoarece de exemplu după cercetările lui Michailov şi Zawjalowa [348] viscozitatea structurală a viscozei creşte odată cu scăderea gradului de substituţie al xantogenatului şi filabilitatea scade odată cu creşterea gradului de substituţie (după cîteva zile de maturaţie). O legătură corespunzătoare între viscozitatea structurală şi filabilitate a fost găsită de Inagaki [349] şi la carboximetilceluloză, la care filabilitatea creşte odată cu scăderea viscozităţii structurale. În fine mai există şi observaţia după care filabilitatea poate creşte prin agenţi superficial activi, ceea ce pledează pentru legătura cu viscozitatea structurală [350].

Schurz consideră o astfel de legătură ca dată, dacă valoarea joasă necesară pentru o filabilitate optimă pentru viscozitatea structurală este produsă într-adevăr de o distrugere a structurilor soluţiei, deci printr-o creştere a mobilităţii particulelor dispersate. Aceasta nu este întotdeauna valabilă deoarece viscozitatea structurală nu este numai o exprimare a structurilor propriu-zise, ci depinde şi de influenţarea particulelor şi forţelor de curgere, datorită cărora ele se pot deforma şi se pot modifica în ceea ce priveşte orientarea lor.

X.7. Coagularea, gelifierea şi sinereza

X.7.1. *Coagularea*

În ceea ce priveşte comportarea ei chimico-coloidală, viscoza este considerată ca soluţie apoasă a unui electrolit coloidal anionic cu grupe ionice legate constitutiv (grupe de xantogenat) şi grupe oxihigroscopice neionogene (grupe de hidroxil). Prin coagulare, se înţelege o întărire a sistemului dispers coloidal, printr-o aglomerare a moleculelor ce se deplasează mai mult sau mai puţin liber în dispersie şi asociaţii producîndu-se agregări mai mari. Aceste agregări se deosebesc pe lîngă diametrul lor mai mare şi printr-o mişcare browniană redusă, printr-o formă modificată ca şi printr-o etanşare modificată a particulelor care se găseau iniţial în soluţie. P. H. Hermans [351] consideră procesul de coagulare ca procesul invers al unei umflări nelimitate. Aceasta presupunînd existenţa unui germene de cristalizare, pe care se pot depune alte molecule sau asociaţii. Dacă în urma

tensiunii superficial active a sistemului. Observația că în prezența agenților superficial activi maximul de filabilitate va fi deplasat spre durata de maturație mai lungă se poate explica prin aceea că agenții superficial activi acționează împotriva unei cristalizări în grup, adică ele întîrzie formarea de particule cu puncte de prindere. Erbring ca și Thiele și Lamp au stabilit că există o filabilitate optimă atunci cînd viscoza trece de la starea de soluție la starea de gel.

Unii cercetători au arătat că filabilitatea crește odată cu descreșterea viscozității structurale. Această presupunere este apropiată de realitate deoarece de exemplu după cercetările lui Michailov și Zawjalowa [348] viscozitatea structurală a viscozei crește odată cu scăderea gradului de substituție al xantogenatului și filabilitatea scade odată cu creșterea gradului de substituție (după cîteva zile de maturație). O legătură corespunzătoare între viscozitatea structurală și filabilitate a fost găsită de Inagaki [349] și la carboximetilceluloză, la care filabilitatea crește odată cu scăderea viscozității structurale. În fine mai există și observația după care filabilitatea poate crește prin agenți superficial activi, ceea ce pledează pentru legătura cu viscozitatea structurală [350].

Schurz consideră o astfel de legătură ca dată, dacă valoarea joasă necesară pentru o filabilitate optimă pentru viscozitatea structurală este produsă într-adevăr de o distrugere a structurilor soluției, deci printr-o creștere a mobilității particulelor dispersate. Aceasta nu este întotdeauna valabilă deoarece viscozitatea structurală nu este numai o exprimare a structurilor propriu-zise, ci depinde și de influențarea particulelor și forțelor de curgere, datorită cărora ele se pot deforma și se pot modifica în ceea ce privește orientarea lor.

X.7. Coagularea, gelifierea și sinereza

X.7.1. *Coagularea*

În ceea ce privește comportarea ei chimico-coloidală, viscoza este considerată ca soluție apoasă a unui electrolit coloidal anionic cu grupe ionice legate constitutiv (grupe de xantogenat) și grupe oxihigroscopice neionogene (grupe de hidroxil). Prin coagulare, se înțelege o întărire a sistemului dispers coloidal, printr-o aglomerare a moleculelor ce se deplasează mai mult sau mai puțin liber în dispersie și asociații producîndu-se agregări mai mari. Aceste agregări se deosebesc pe lîngă diametrul lor mai mare și printr-o mișcare browniană redusă, printr-o formă modificată ca și printr-o etanșare modificată a particulelor care se găseau inițial în soluție. P. H. Hermans [351] consideră procesul de coagulare ca procesul invers al unei umflări nelimitate. Aceasta presupunînd existența unui germene de cristalizare, pe care se pot depune alte molecule sau asociații. Dacă în urma

stării de descompunere în special moleculare respectiv cvasimoleculare, conţinutul de porţiuni cristalizate din viscoză poate să fie foarte redus, el poate iniţia o cristalizare [352, 354].

Baule şi colaboratori au arătat cum se poate imagina creşterea particulelor la coagulare, părerile lor sînt reprezentate schematic în figura X.25 şi explicate mai îndeaproape. Cercetări remarcabile se datoresc lui Stuart [355] fiind făcute pe polietilenă, dar aceste cercetări se pot face şi la alţi polimeri superiori cu macromolecule filiforme.

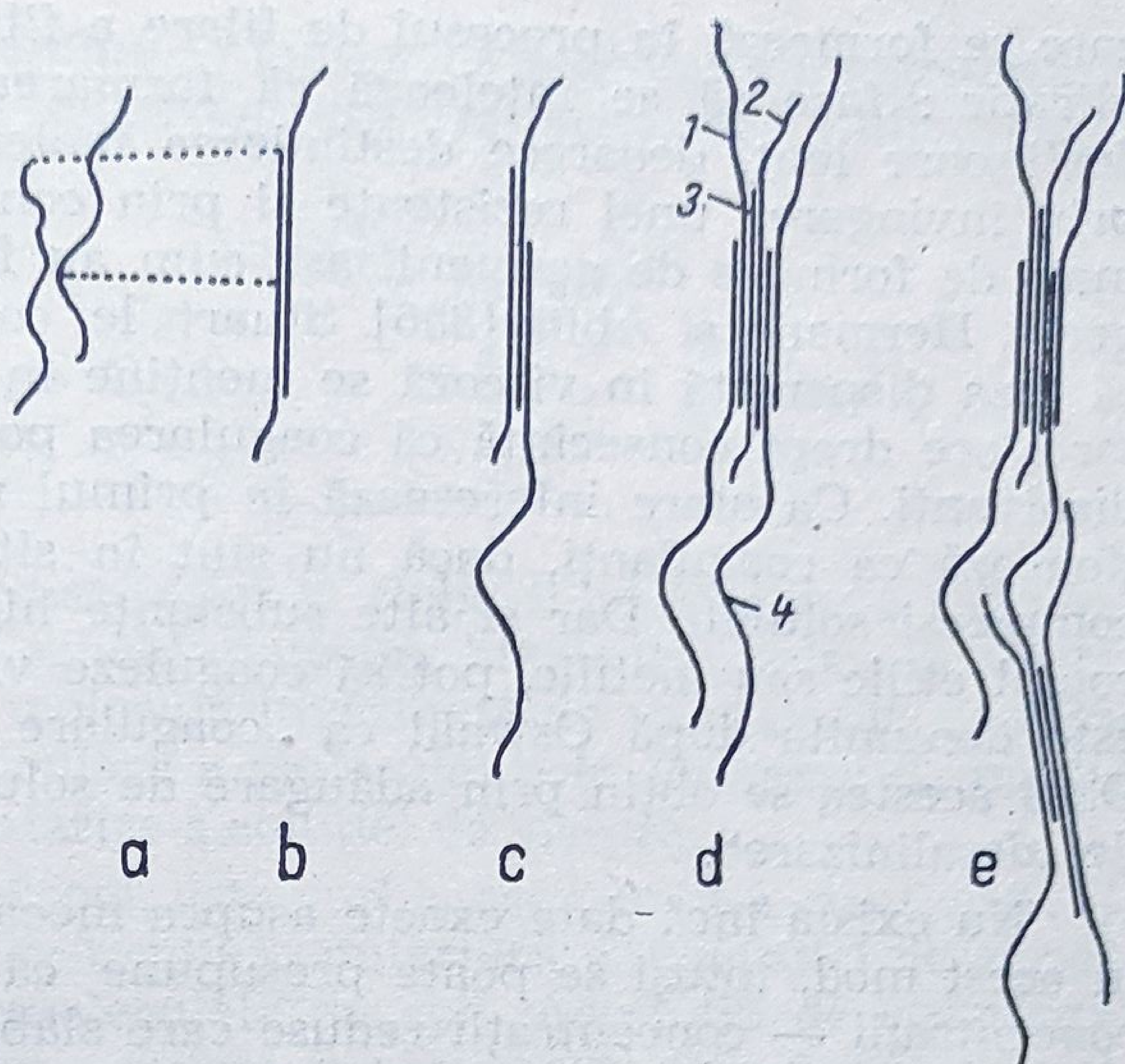


Fig. X.25. Asociaţie de molecule de celuloză în soluţie:

a — molecule separate, ondulate; *b* — direcţie paralelă în zona de atingere reciprocă; *c* — prinderea unei alte molecule şi începerea formării de micele; *d* — miceliul în franjuri format din franjuri, care nu au ajuns la asociaţie (*1*, *2*); *3* — molecula prinsă în micelii; *4* — moleculă captată din vecinătatea micelei formate; *e* — micela cooptată, învecinată (după Baule, Kratky şi Treer).

Aici poate acţiona chiar partea dreaptă a unei molecule separate ca germene de cristalizare, dacă un al doilea nu se află la o distanţă prea mare, de la care un capăt sau un segment poate să ajungă în intervalul de acţionare al primului. Acest lucru este arătat schematic în fig. X.26. Figura mai arată, că teoretic în astfel de germeni în creştere pot fi legate şi macromolecule filiforme în formă cutată (poziţia *II* în figură). Acest fenomen este cunoscut că în cazul mai multor polimeri sintetici superiori filiformi şi în ultimul timp se discută şi pentru celuloză. Este de reţinut că după Stuart se pot forma în acest mod germeni de aceeaşi lungime (formare indusă de germeni) şi că această lungime corespunde grosimii lamelelor formate în timpul coagulării particulelor. De aceea Stuart presupune că forma constructivă a unui coagulat este determinată de forma germenului. Lamele şi forme de benzi sînt de asemenea preferate energetic deoarece se înţelege că ele pot fi întîlnite şi la structurile

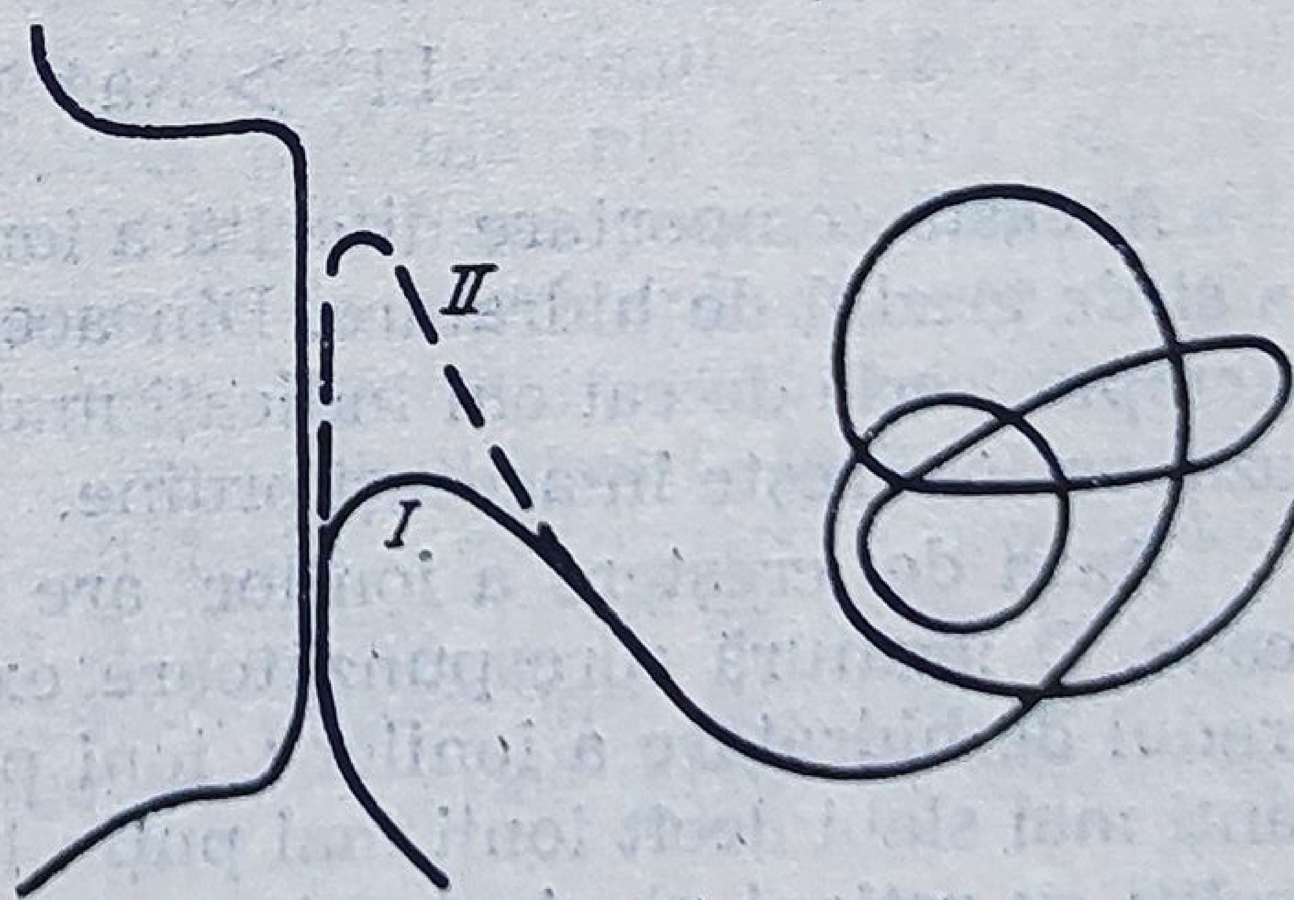
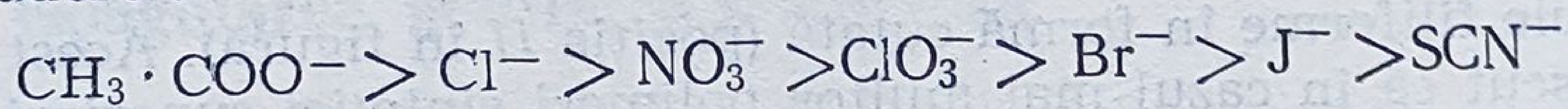


Fig. X.26. Formare de germeni de cristalizare din molecule separate.

care se formează în procesul de filare a fibrelor. Fig. X.26 mai dă o explicaţie : face să se înţeleagă că formarea germenului trebuie să se desfăşoare lent, deoarece destinderea moleculei poate fi posibilă numai prin învingerea unei rezistenţe şi prin consum de multă energie, viteze mari de formare de germeni, aşa cum au fost presupuse de către Gerngross, Hermann şi Abitz [356]. Stuart le consideră ca imposibile. Faptul că faza dispersată în viscoză se menţine în soluţie în special prin solvatare, are drept consecinţă că coagularea poate fi produsă şi prin agenţii dizolvanţi. Ca atare interesează în primul rînd soluţiile de sare. Ele acţionează ca coagulanţi, dacă nu sînt în situaţia să formeze cu celuloza complecşi solubili. Dar şi alte substanţe higroscopice ca de exemplu alcoolul etilic sau metilic, pot să coaguleze viscoza. Acest tip de coagulare este denumită după Oswald ca „coagulare prin extragerea solventului". Dacă acestea se obţin prin adăugare de soluţii de sare atunci se vorbeşte de „desalinizare".

Nu există încă date exacte asupra mecanismului desolvatării produse în acest mod, totuşi se poate presupune că dacă depăşirea unei anumite concentraţii — concentraţii reduse care slăbesc numai încărcarea particulelor sau o ridică — forţele care leagă apa ionilor disociaţi cu electrolitul adăugat înving forţele care leagă apa fazei disperse şi astfel, prin măsurarea propriului lor înveliş de apă, extrag din substanţa dizolvată atîta apă, încît nu mai rămîne la dispoziţie suficient solvent şi se ajunge la solidificare. Pentru această coagulare acţionată prin electroliţi adăugaţi este caracteristic că ionii de aceeaşi valenţă şi acelaşi semn pot acţiona cu intensitate diferită. Acest lucru a fost observat mai întîi de Hofmeister în 1887 ; el a putut aşeza ionii într-o anumită ordine cronologică în raport cu efectul lor coagulant (seria de ioni a lui Hofmeister). Pentru soluţii alcaline slabe pînă la neutre a rezultat pentru anioni următoarea ordine cu efectul de coagulare în scădere :



$$CH_3 \cdot COO^- > Cl^- > NO_3^- > ClO_3^- > Br^- > J^- > SCN^-$$

pentru cationi a rezultat următoarea ordine :

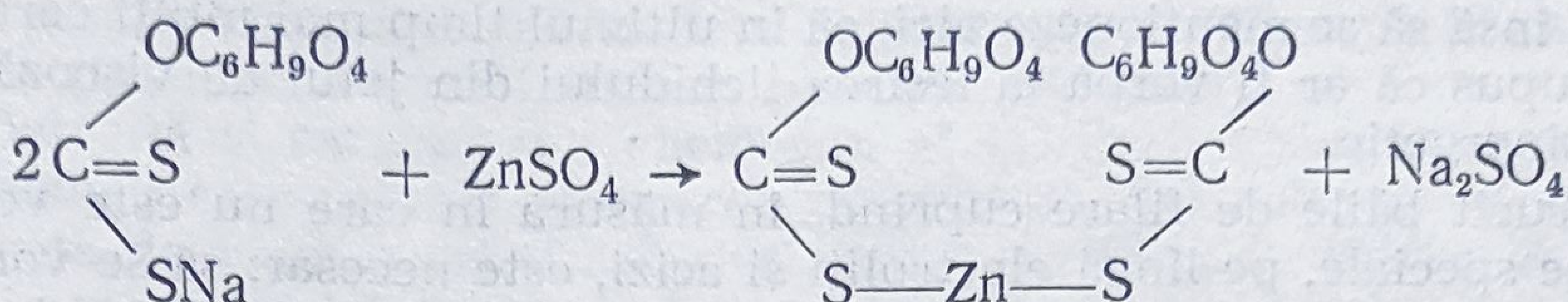


$$Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$$

Această comportare diferită a ionilor separaţi este determinată de raza ca şi de gradul de hidratare. Din aceasta se vede că în ceea ce priveşte de exemplu seria de cationi indicaţi mai sus, după cercetările lui Goldschmidt raza ionilor creşte în aceeaşi ordine.

Raza de creştere a ionilor are ca urmare o forţă de coagulare care scade. O legătură corespunzătoare există între capacitatea de coagulare şi gradul de hidratare a ionilor ; ioni puternic hidrataţi acţionează ca coagulanţi mai slabi decît ionii mai puţin hidrataţi [357]. La coagulare prin electroliţi cu cationi plurivalenţi, ca de exemplu la zinc care este deosebit de interesant pentru procesul practic de filare, mecanismul de coagulare se

desfășoară astfel : are loc un schimb al ionilor de sodiu al xantogenatului cu ioni de zinc (formare de gel ionotrop) astfel se poate forma dixantogenatul de zinc.



Această legătură este datorită disociației ei slabe fiind mai greu solubilă decît xantogenatul de sodiu ; zincul datorită bivalenței sale, se poate schimba cu atomii de sodiu în molecula învecinată de xantogenat datorită căreia poate să ajungă la o reticulare a moleculei prin formarea de punți. Ambele au drept consecință o întărire a soluției de viscoză.

La coagularea viscozei cu alcool, este vorba, așa cum s-a menționat, și de o dizolvare ce este produsă de tendința puternică a moleculei de alcool spre formarea de asociații cu moleculele de apă. Acest tip de coagulare se utilizează în laborator, pentru a separa xantogenatul prin precipitare și spălare cu alcool a produselor sale secundare.

În legătură cu aceasta, trebuie să se menționeze și aminele macromoleculare ca și oxizii de polialchilene, care se adaugă la filarea supercordului și a celofibrei cu rezistența mărită. După Götze și Hilgers [358] se mai poate îndepărta apa de solvatare din moleculele de xantogenat ; ele pot forma mai departe la grupele de hidroxil de celuloză în funcție de constituția lor, complecși greu solubili. La poliamine ca și la zinc, se poate ajunge la o întărire a soluției încă după reticulare. În final se mai pot aminti în legătură cu aceasta — totuși neaplicate în practică la viscoză — procedeele de filare uscată, la care coagularea se obține prin evaporarea apei sau solventului. O îndepărtare de solvent din solul de viscoză și o întărire se poate produce printr-un proces osmotic, totuși nu s-a clarificat, dacă un astfel de fenomen are o mare însemnătate la formarea firului în baia de filare [351]. Trebuie totuși avut în vedere că la întîlnirea soluției de viscoză cu baia de filare ca strat limită se formează mereu o „peliculă" aceasta fiind premiza că filarea este posibilă. Această peliculă nu trebuie să fie confundată cu termenul de „skin". În măsura în care posedă o structură densă, neumflată, ceea ce depinde de procesul de filare aplicat, este solicitată ca membrană de gel, existînd prin aceasta premiza pentru desfășurarea procesului osmotic. Posibilitatea, prin care coagularea la formarea firului ar putea să se bazeze parțial pe o dezhidratare ca urmare a proceselor osmotice, a fost semnalată mai întîi de A. Herzog [359] ca și de Lottermoser și Schiel [360]. Herzog a arătat, că secțiunea unei fibre în aceleași condiții de filabilitate se contractă și devine mai mică odată cu creșterea conținutului de sare din baia de filare.

Cantitățile de lichid care cresc, corespunzător legilor generale ale osmozei și dializei cu creșterea conținutului de sare a băii de filare, ajung

din jetul de viscoză prin membrane de gel, în afară, în baia de filare. În special forma cutată caracteristică a fibrelor care constă din manta şi miez nu poate fi explicată altfel decît prin desfăşurarea proceselor osmotice. Trebuie însă să se menţioneze aici, că în ultimul timp mai mulţi cercetători au presupus că ar fi vorba la ieşirea lichidului din jetul de viscoză de un proces sinergetic.

Întrucît băile de filare cuprind, în măsura în care nu este vorba de procedee speciale, pe lîngă electroliţi şi acizi, este necesar, să se vorbească şi de coagularea produsă datorită acizilor. Acizi tari, ca de exemplu acidul sulfuric, produc pe lîngă neutralizarea alcaliilor viscozei, o disociere rapidă a grupelor de tiocarbonat din molecula de xantogenat, datorită cărora se reduc mereu aceste grupe solubilizante. Coagulantul produs prin aceasta nu mai este în final xantogenat de celuloză, ci hidrat de celuloză.

Important este faptul că la toate procesele de coagulare descrise nu se ajunge la o separare de faze a sistemului deci la o floculare sau sedimentare a viscozei. Coagulantul rămîne mai degrabă în continuare solvatilizant, căci formează un gel bogat în lichide, compact.

Dacă se face abstracţie de coagularea prin osmoză şi dializă ca şi prin evaporare, atunci se poate spune că prin coagulare, se produce o depunere a apei existente. Aceste legături sînt importante pentru noţiunea „umflare gel“ care are un rol important în special la procedeele de filare moderne.

X.7.2. *Gelifierea*

Dacă o viscoză se lasă să îmbătrînească mai mult timp, se ajunge treptat la o întărire a soluţiei. Acest proces se numeşte gelifiere sau închegare voluntară.

La gelifierea viscozei au loc două procese paralele ; mai întîi mişcarea browniană în interiorul sistemului produce o întîlnire a particulelor care formează apoi puncte de prindere, aşa încît la o concentraţie suficientă de xantogenat se produce treptat un schelet stabil. Pe lîngă aceasta se mai desfăşoară procesul de maturaţie a viscozei cînd xantogenatul disociază la îmbătrînire grupe de tiocarbonaţi, deoarece se produc în număr tot mai mare grupe hidroxilice, care se pot lega prin punţi de hidrogen cu grupe hidroxilice ale moleculelor învecinate de xantogenat. Concomitent creşte în viscoză prin reacţia produselor de disociere, cu leşia de sodiu, conţinutul de electrolit, care scade în mod suplimentar solubilitatea fazei de dispersie. Contrar coagulării nu intervine la gelifiere o scădere a solvatării particulelor dizolvate [361]. Rezultatul gelifierii este un corp solid bogat în lichide de aceeaşi formă şi mărime. La viscoza gelifiată este vorba de un aşa-numit „liogel“, aşa cum l-a definit Manegold [362]. Această stare se deosebeşte de structura soluţiei de viscoză iniţială, numai prin aceea că între particulele care se mişcă liber la început au intervenit acum locuri de prindere sau legare, care împiedică mişcarea de translaţie a particulelor.

Lichidul într-un astfel de gel rămîne legat prin solvatare, liosorbţie şi forţe capilare, dar prin comprimarea gelului el poate fi presat afară din acesta [363]. Gelifierea poate fi privită şi ca o treaptă preliminară a coagulării. Este caracterizată prin aceea că la gelifiere macromişcarea browniană, se opreşte şi continuă numai micromişcarea browniană.

Datorită şi caracterului chemogen al gelifierii viscozei se înţelege că toţi factorii care întîrzie disocierea grupelor de sulftiocarbonat prelungesc şi durata de viaţă a stării sol, deci amînă trecerea în starea de gel. Aici trebuie menţionat în primul rînd gradul de substituţie al xantogenatului. Un grad de substituţie mai înalt întîrzie gelifierea. Efectul contradictoriu este declanşat de concentraţia xantogenatului în creştere, deoarece datorită acestui lucru creşte probabilitatea întîlnirii particulelor. O creştere a concentraţiei celulozei în viscoză de exemplu de la 5 la 7% reduce durata de viaţă a stării de sol cu cca 60 ore.

Durata de viaţă a stării sol depinde şi de starea de dispersie care există în viscoză, cu cît dispersarea este mai fină, cu atît intervine mai tîrziu gelifierea. Deoarece starea de dispersie depinde de concentraţia leşiei de sodiu, în care este dizolvat xantogenatul durata de viaţă a stării sol depinde de asemenea de concentraţia leşiei de sodiu.

Pentru fabricile de viscoză prezintă interes faptul că adaosuri de agenţi superficial activi întîrzie gelifierea. Aceasta se bazează pe faptul că ele acţionează ca agenţi de dispersie sau de peptizare, adică ele ridică prin adsorbţie afinitatea particulelor coloidale şi ameliorează prin aceasta gradul lor de dispersie.

X.7.3. *Sinereza*

Un gel de viscoză prezintă după un timp mai îndelungat apariţia fenomenului de sinereză. Prin aceasta se înţelege că treptat prin menţinerea formei sale şi prin separarea lichidului are loc o concentraţie. Aşa cum a arătat Manegold, se comportă ca o moleculă uriaşă sanguină în micromişcare browniană, care se contractă după un singur centru de strîngere izotrop. În mod curios, suma volumelor de gel şi a fazei lichide creşte, cu toate că volumul de gel propriu-zis scade. Aceasta se poate explica prin aceea că la sinereză are loc şi o disociere a apei legate prin forţele bipolare, la grupele solvatate ale moleculei de xantogenat, luînd prin aceasta un volum mai mare. Mecanismul sinerezei nu este încă complet lămurit.

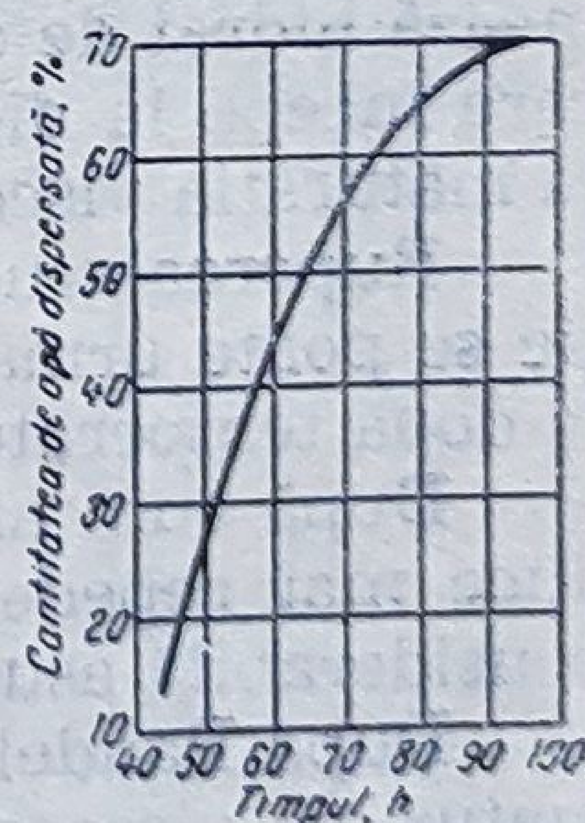


Fig. X.27. Sinereza unui gel de viscoză în funcţie de timp.

Odată cu contracţia creşte şi rezistenţa gelului, aceasta are ca urmare faptul că sinereza se produce la început mai repede şi apoi se desfăşoară treptat mai

încet, fig. X.27 arată desfăşurarea sinerezei unui gel de viscoză produs printr-o neutralizare cu acid acetic după măsurătorile lui Götze şi Strach.

Lichidul care iese la sinereză din gelul de viscoză este de culoare galbenă aurie şi conţine pe lîngă părţi mici de xantogenat cantităţi însemnate de săruri produse la îmbătrînirea viscozei.

X.8. Maturaţia viscozei

Viscoza proaspăt fabricată, în starea în care părăseşte dizolvorul, respectiv amestecătorul, nu prezintă condiţii normale de filare. Ea trebuie mai întîi să fie supusă unui proces de maturaţie al cărui grad depinde de procedeul de filare prevăzut precum şi de structura dorită a fibrei. Pentru fabricarea de fire textile de mătase, precum şi de celofibră normală se ia în consideraţie maturaţia îndelungată, noile fibre cu modulul ridicat în stare umedă, precum şi tipurile de supercord şi de celofibră rezistente presupun o maturaţie slabă a viscozei şi în acest caz trebuie mult schimbate celelalte condiţii de filare în special compoziţia băii de filat. La maturaţia viscozei se produc fenomene chimice şi chimico-coloidale.

X.8.1. *Procese chimice la maturaţie*

Maturarea chimică este caracterizată prin două aspecte :

a — reacţii care se produc în xantogenat şi

b — reacţii între leşia alcalină şi produsele care se formează la descompunerea xantogenatului precum şi între aceste produse auxiliare.

X.8.1.1. Reacţiile xantogenatului

Principalul fenomen chimic care are loc la maturaţia viscozei este ruperea grupelor de sulftiocarbonat de moleculele celulozei prin care se formează hidrat de celuloză şi produse auxiliare care conţin sulf. Acest proces care începe la dizolvarea xantogenatului avansează într-un timp accelerat la maturaţia viscozei.

Ruperea grupurilor de sulftiocarbonat în funcţie de timpul de maturaţie se poate urmări prin determinarea valorilor γ. Fig. X.28 indică aceasta la două temperaturi diferite de maturaţie.

După cum arată figura, ruperea grupurilor de sulftiocarbonat se produce mai repede la începutul maturaţiei şi temperatura are o influenţă considerabilă asupra vitezei fenomenului.

După Bandel [365] ruperea grupurilor de sulftiocarbonat se produce la maturaţia viscozei conform unei reacţii de ordinul 1 care este determinată de egalitatea :

$$\ln \gamma = \ln \gamma_0 - K \cdot t$$

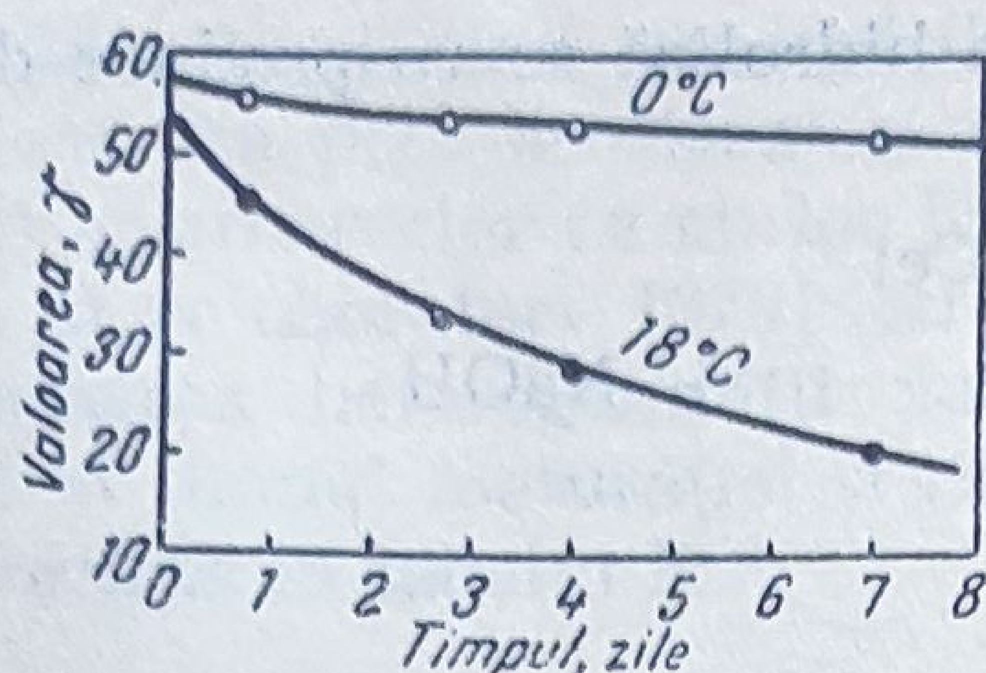


Fig. X.28. Scindarea resturilor de sulftiocarbonat exprimată în valori γ în funcție de timpul de maturație la diferite temperaturi [364].

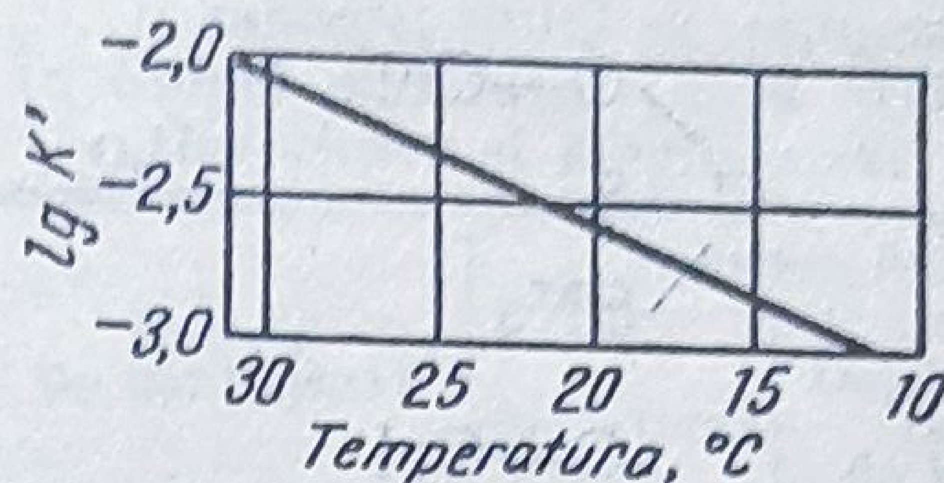


Fig. X.29. Scindarea resturilor de sulftiocarbonat reprezentată prin logaritmul constantei de viteză, funcție de temperatură.

Kagawa și Kobayaschi [366], precum și Sihtola [367] sînt de părere că la ruperea grupurilor de xantogenat este vorba de o reacție de ordinul 2, de forma :

$$1/\gamma = 1/\gamma_0 + K \cdot t.$$

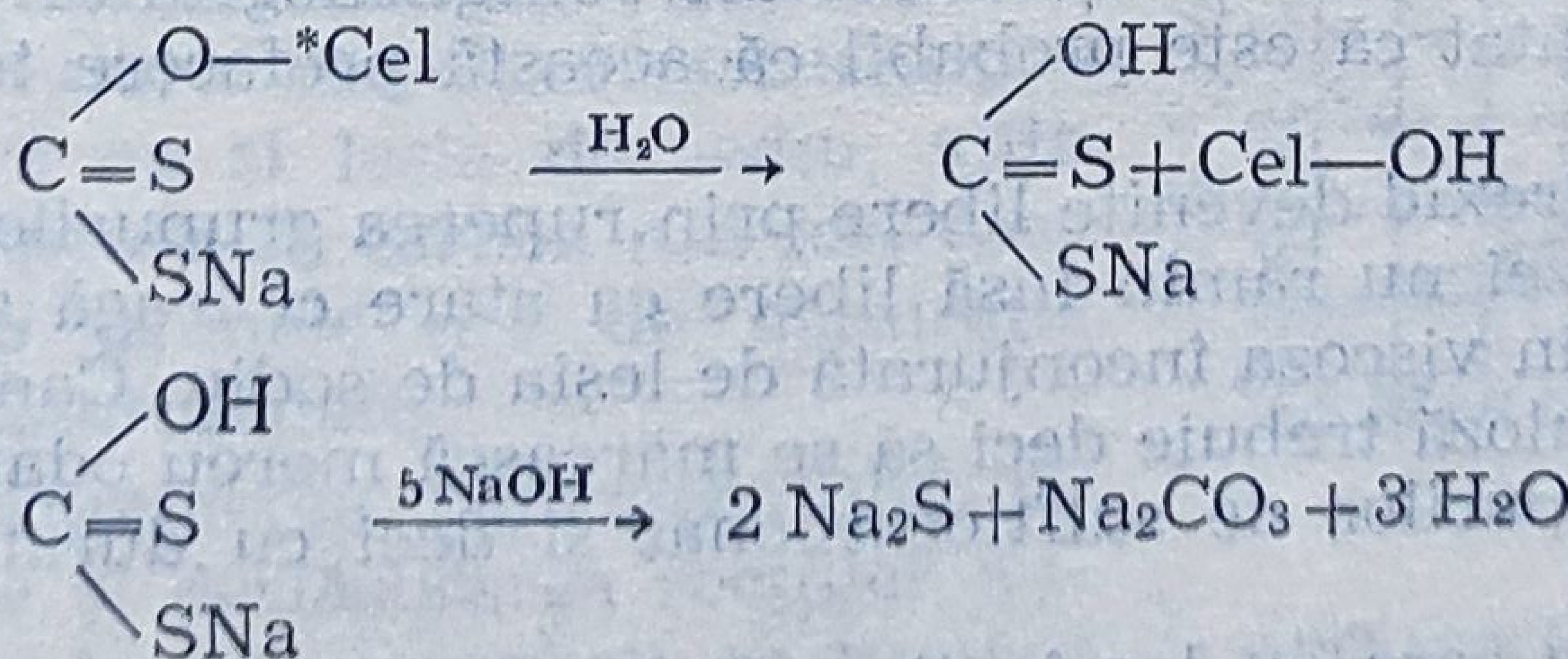
Acestei concepții i se atașează Shurz și Armbrüster [368] care au determinat și constanta de reacție pentru diferite temperaturi și au găsit următoarele valori :

$$20{,}7\ °C \quad K_1 = 0{,}52 \cdot 10^{-7}\, s^{-1}$$
$$25\ °C \quad K_2 = 0{,}773 \cdot 10^{-7}\, s^{-1}$$
$$30\ °C \quad K_3 = 1{,}26 \cdot 10^{-7}\, s^{-1}.$$

După cum reiese din aceste valori, maturația viscozei este o reacție ce se desfășoară relativ încet și o creștere a temperaturii cu 10 °C are ca urmare o mărire a constantei de viteză de 2,4 ori (fig. X.29).

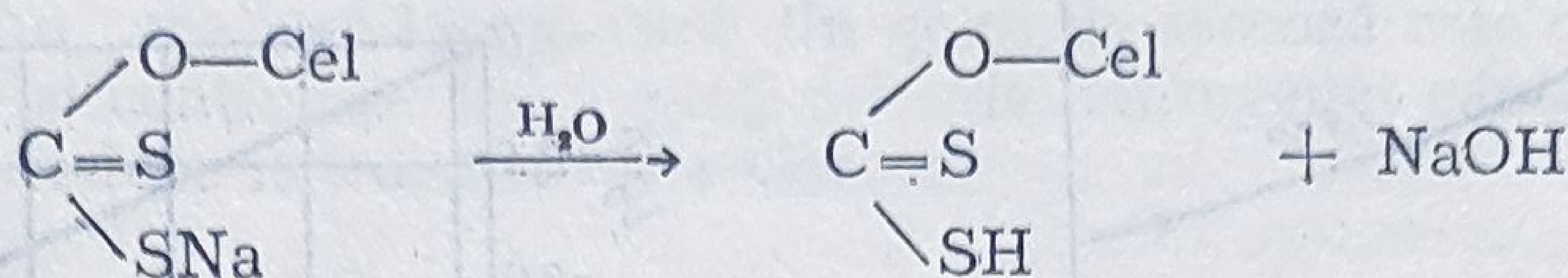
Dar maturația chimică a viscozei nu este un proces omogen și se va putea afirma că cele două ecuații indicate mai sus sînt valabile numai în anumite condiții (compoziția viscozei, raporturile de alcalinitate etc.).

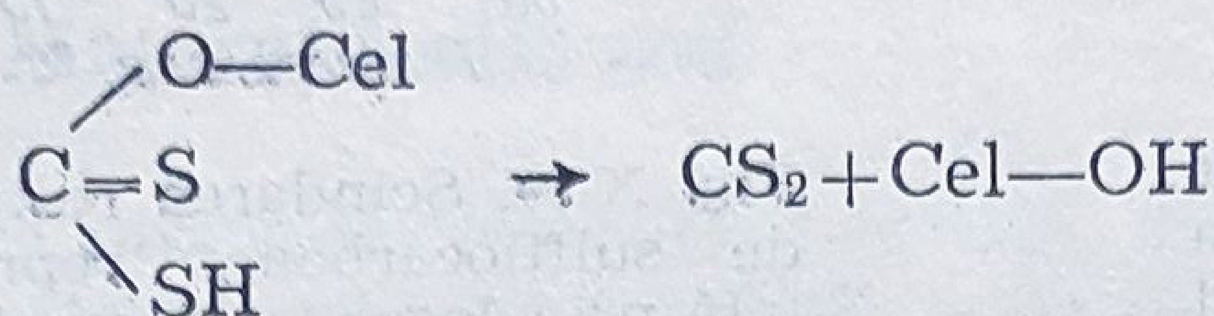
O scindare a grupurilor de sulfitocarbonat este posibilă atît prin saponificare cît și prin hidroliză. Pentru saponificare ar fi valabilă următoarea schemă de reacție :

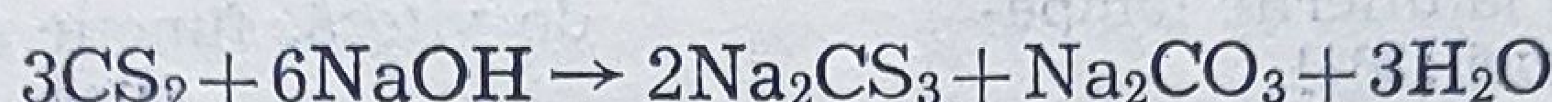


* Cel=($C_6H_9O_4$).

Scindarea grupurilor de sulfitocarbonat prin hidroliză se va produce după următoarea schemă :







După cum indică reacțiile de mai sus, se produce la saponificare pe lîngă carbonat de sodiu ca produs final cu conținut de sulf, sulfură de sodiu, pe cînd la hidroliză se produce ca produs final cu conținut de sulf tritiocarbonat de sodiu.

Formarea diverselor produse finale cu conținut de sulf la saponificare și hidroliză oferă posibilitatea de a decide după care din cele două principii are loc scindarea compușilor cu sulf în timpul maturației viscozei. Cercetări pe această bază au fost făcute de Klauditz [369]. Cercetările au dus la concluzia că mecanismul reacției este determinat de conținutul de alcalii în viscoză. Așa decurge ruperea grupurilor de sulfitocarbonat în soluție apoasă exclusiv prin hidroliză. În soluție alcalină are loc și hidroliza și saponificarea. La concentrație mărită de alcali, hidroliza regresează luîndu-i locul încetul cu încetul saponificarea. La viscoze obișnuite, hidroliza este preponderentă și abia la o concentrație de alcali peste 17—18% se descompune mai mult de 1/2 xantogenat prin saponificare.

În ceea ce privește gradul de maturație despre care este vorba în practică, se poate spune că la producerea de fibre normale (fir textil și celofibră normală) o viscoză obișnuită care conține circa 7% celuloză și 1,5% sulf sub formă de xantat (=2% sulf total) este maturată într-atît încît conținutul de sulf să ajungă la 0,9—1% [370].

Celuloza eliberată de grupurile de sulftiocarbonat se prezintă în viscoză ca hidrat de celuloză (celuloza II). Cercetări röntghenografice făcute de Shramek [371] au arătat că este probabil că această prefacere trece peste celuloza IV.

Grupurile de hidroxid devenite libere prin ruperea grupurilor de sulftiocarbonat al celulozei nu rămîn însă libere ca atare ci leagă sodiul din leșia de sodiu aflată în viscoza înconjurată de leșia de sodiu. Cantitatea de sodiu legată prin celuloză trebuie deci să se mărească mereu odată cu gradul de rupere a grupurilor de sulftiocarbonat și deci cu durata de maturație.

Reacțiile chimice care au loc în timpul maturației au fost larg dezbătute de o serie de cercetători [372, 377]. Maturația viscozei poate fi mo-

dificată atunci cînd necesitățile industriei cer fie prin acceleratori sau inhibitori ai proceselor ce au loc [378]. Serkova și colaboratori [379] au analizat schimbarea heterogenității xantogenatului în timpul maturației și rezultatele se prezintă în tabelul X.8.

TABELUL X.8

Schimbarea heterogenității chimice a xantogenatului de celuloză în timpul maturației (după Serkowa, Pakschwer și Magilyewski)

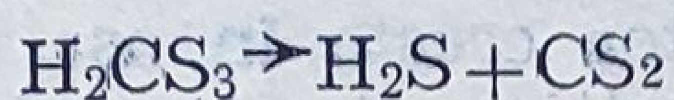
Fracția de xantogenat	Valoarea lui γ	
	nematurat	După maturația de 16 ore
Nefracționat	45,2	37,3
Prima fracțiune	40,1	36,5
A doua fracțiune	50,4	37,8
A treia fracțiune	53,8	37,2

X.8.1.2. Reacții secundare

Așa cum rezultă din reacțiile prezentate anterior la ruperea hidrolitică a xantogenatului se formează sulfura de carbon. Se mai formează sulfura de carbon prin desfacerea tritiocarbonatului :



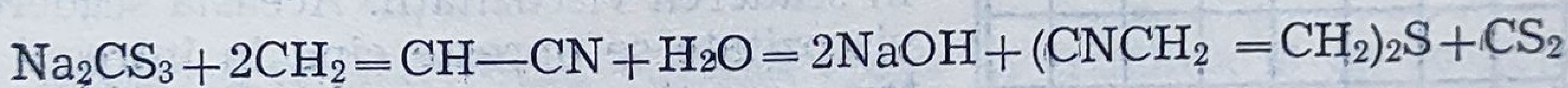
$$Na_2CS_3 + 2H_2O \rightarrow H_2CS_3 + 2NaOH$$



$$H_2CS_3 \rightarrow H_2S + CS_2$$

În legătură cu aceasta Tanemura [380] a cercetat cîtă sulfură de carbon provine de la xantogenat și cîtă de la tritiocarbonat în funcție de durata de maturație. S-a stabilit că în primele ore de maturație predomină sulfura de carbon provenită din xantogenat. Dealtfel cum este legat sulful de xantogenat și de tritiocarbonat în timpul desfășurării maturației este arătat în fig. X.30.

Transformarea tritiocarbonatului în sulfură de carbon poate fi grăbită după Hollihan și Moss [381] dacă se adaugă viscozei acrilonitril :



$$Na_2CS_3 + 2CH_2 = CH—CN + H_2O = 2NaOH + (CNCH_2 = CH_2)_2S + CS_2$$

Aceasta constituie încă o posibilitate de a întîrzia ruperea grupurilor de sulftiocarbonat.

Punerea în libertate a sulfurii de carbon în timpul maturației duce la desfășurarea tuturor reacțiilor care sînt posibile între ea și leșia de sodiu, atîta timp cît sulfura de carbon n-a fost consumată în primele ore de maturație pentru rexantogenare.

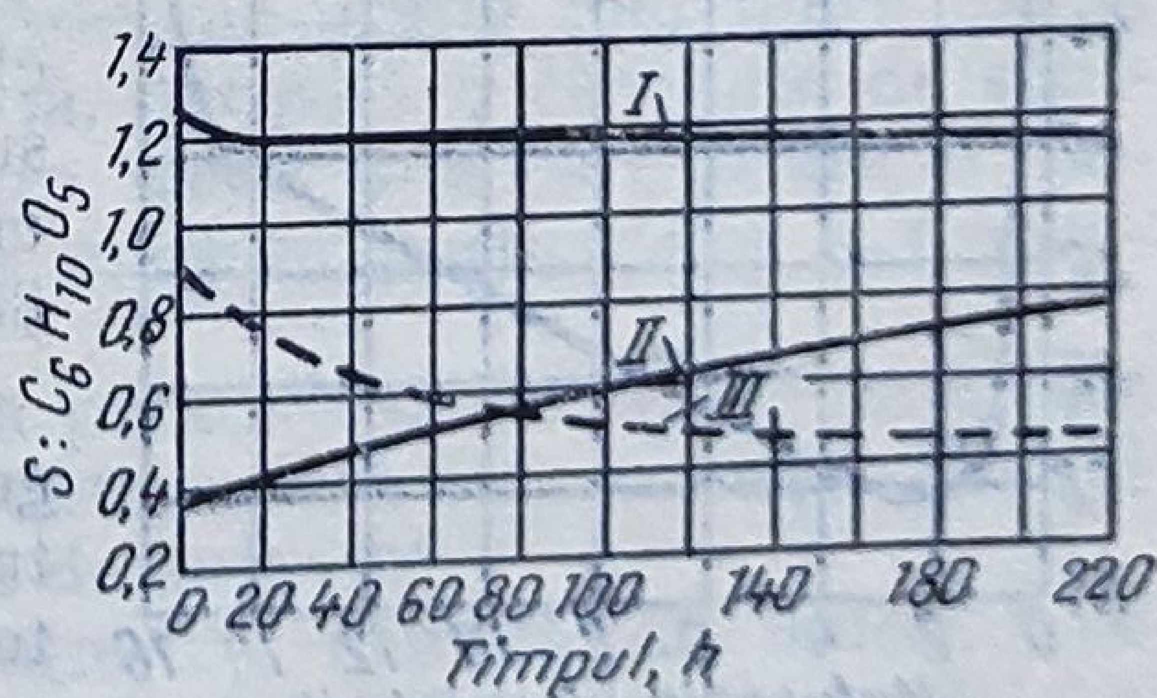


Fig. X.30. : *I* — sulf total; *II* — sulf din tiocarbonat; *III* — sulf din xantogenat, determinat din viscoză funcție de timpul de maturație [380].

Descompunerea xantogenatului pe de o parte și desfășurarea recțiilor auxiliare pe de altă parte au ca urmare creșterea conținutului de electrolit în

timpul desfăşurării maturaţiei. Aceasta se manifestă prin schimbările structurale ale viscozei. Funcţie de cantitatea de sulfură de carbon eliberată se poate ajunge la gelatinizarea viscozei.

X.8.2. *Procese chimico-coloidale la maturaţie*

Procesele chimico-coloidale ce au loc în timpul maturaţiei determină o modificare a viscozităţii viscozei, precum şi o schimbare a gradului de coagulare.

X.8.2.1. Modificarea viscozităţii

Viscozitatea se schimbă în timpul maturaţiei într-un fel cu totul caracteristic. După cum arată fig. X.31 care a fost extrasă dintr-o lucrare a lui Heuser şi Schuster [382] viscozitatea scade repede în primele ore, apoi funcţie de durata maturaţiei are loc o creştere succesivă a acesteia. În cele din urmă viscozitatea creşte în aşa fel că duce la gelatinizarea viscozei. Pe curba de viscozitate se pot vedea trei părţi cu o înclinare pronunţat diferită.

Prima parte abruptă a curbei reprezintă continuarea procesului de dizolvare a xantogenatului care duce la o dispersie fină a particulelor.

Prin lanţurile de celuloză suprasulfurate în special din domeniul amorf, se pune în libertate sulfura de carbon, care intră în reacţie cu lanţurile de celuloză insuficient xantogenate. Este vorba în special de părţile interne ale xantogenatului, care se dizolvă apoi în soluţie, ceea ce îşi găseşte expresia în scăderea viscozităţii. Această scădere de viscozitate se opreşte cînd în întregul sistem repartizarea grupurilor de sulftiocarbonat ajunge la stare de echilibru. Scăderea viscozităţii nu se arată întotdeauna foarte clar deoarece efectul de dizolvare poate fi suprapus unui alt efect parţial sau total cu o influenţă de mărire a viscozităţii [383, 387].

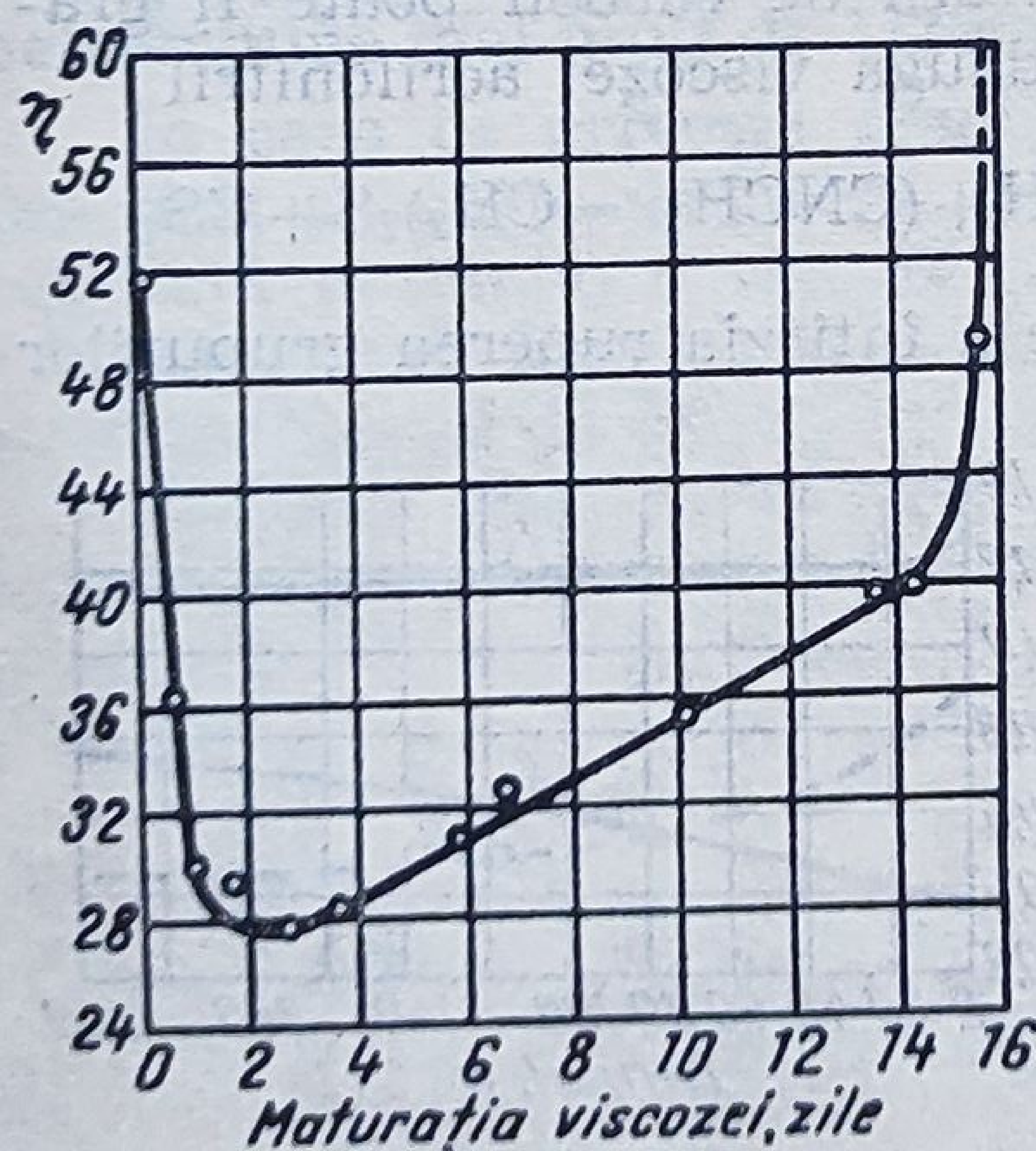


Fig. X.31. Viscozitatea viscozei în funcţie de timpul de maturaţie (după Heuser şi Schuster).

Se poate ca la părţi insuficient xantogenate ale xantogenatului înainte de a trece în soluţie, să aibă loc o umflare puternică. Volumul de acţiune mărit prin umflarea acestor părţi produce o creştere a viscozităţii care contracarează scăderea de viscozitate prin împărţirea restului de părţi.

Creşterea lentă a viscozităţii care este exprimată în a doua parte a curbei este o urmare a macromişcării browniene care are loc în interiorul sistemului şi care duce încetul cu încetul la o multiplicare de locuri de aderenţă între moleculele de xantogenat şi prin aceasta la perfecţionarea unei structuri gel din ce în ce mai mult solidificate. În acelaşi timp, are loc aici şi o descompunere de grupe de sulftiocarbonat de pe urma căreia creşte conţinutul de electrolit al viscozei. Aceasta duce la mărirea desolvatării (separării) particulelor dizolvate a căror compactare în asociaţii şi agregate devin tot mai mari fiind favorizată de această situaţie.

Formarea de agregate din particule în timpul maturaţiei viscozei a fost adesea dovedită de o serie de autori [388, 394].

A treia parte a curbei de viscozitate abruptă este expresia gelatinizării ce se desfăşoară repede în liogelul descris anterior.

Desfăşurarea viscozităţii depinde după cum au arătat cercetările lui Lottermoser şi Wultsch precum şi Bandel în funcţie de o serie întreagă de factori şi anume de: viscozitatea iniţială; concentraţia celulozei; concentraţia alcalină [395]; temperatura de maturaţie [368]; prezenţa de substanţe străine.

TABELUL X.9

Variaţia viscozităţii viscozei în funcţie de conţinutul de celuloză

Conţinutul de celuloză în viscoză, în %	Viscozitatea viscozei, în s	
	Experienţa I	Experienţa II
6,0	22	25
7,5	62	64
9,0	180	190
10,5	491	—

Viscozitatea viscozei variază în timpul maturaţiei funcţie de conţinutul în celuloză [tabelul X.9].

X.8.2.2. Tendinţa de coagulare

Cu avansarea maturaţiei viscozei creşte şi tendinţa ei de coagulare. Creşterea duratei de maturaţie este urmată de o creştere a punctelor de legătură care determină mărirea particulelor dispersate prin asociere şi agregare. Deci, în viscoză după o durată de maturaţie mai mare există particule mari. O viscoză tînără nematurată, necesită o cantitate de soluţie de electrolit mai mare pentru coagulare, decît una care printr-o maturaţie mai îndelungată, avînd ca urmare mărirea particulelor s-a apropiat mult de punctul de coagulare.

Metoda cea mai veche care se bazează pe acest principiu se datoreşte lui Hottenroth, iar gradul de maturaţie determinat se numeşte gradul Hottenroth (°Ho) sau „maturaţie cu clorură de amoniu".

La determinarea gradului de maturaţie cu clorură de amoniu se suprapun efectul coagulării electrolitice şi efectul îndepărtării parţiale a solventului alcalin. Aceasta înseamnă că la viscoze, care posedă practic aceeaşi stare de maturaţie chimico-coloidală trebuie să prezinte grade Ho diferite în funcţie de conţinutul de alcali prezenţi în viscoză.

Aceasta este arătată în fig. X.32 pentru trei viscoze cu 8,6% celuloză şi 7%, 5,0 şi 3,7% alcali care arată clar că la un conţinut de alcali mai scăzut, corespund grade Ho mai mici. Maturaţia de clorură de amoniu nu

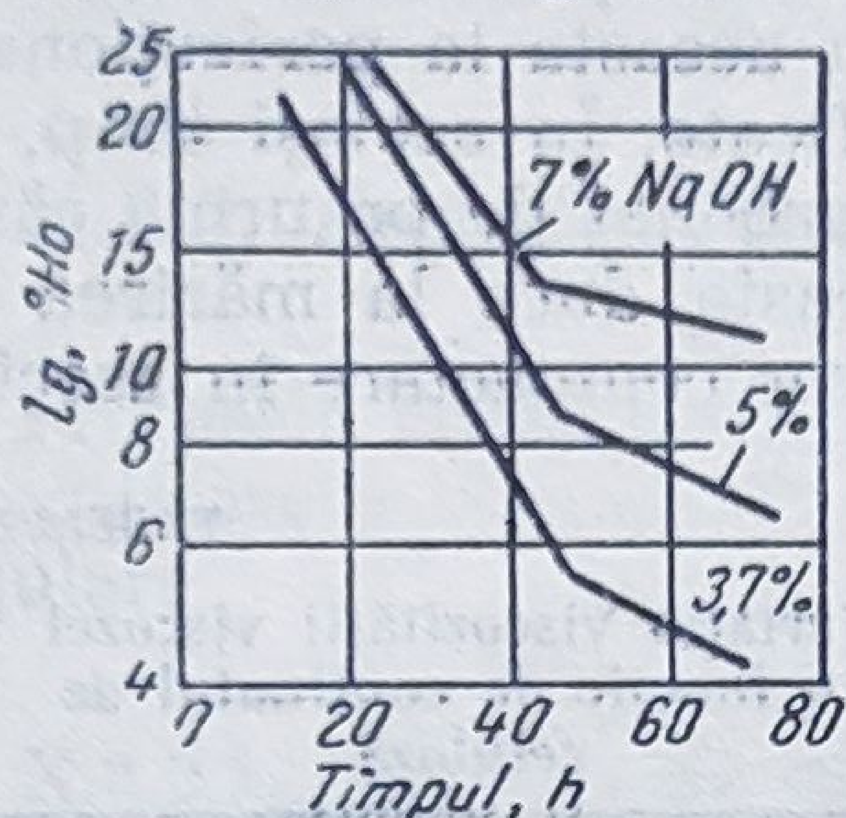


Fig. X.32. Logaritmul gradelor Hottenroth (°Ho) funcţie de concentraţia în alcalii.

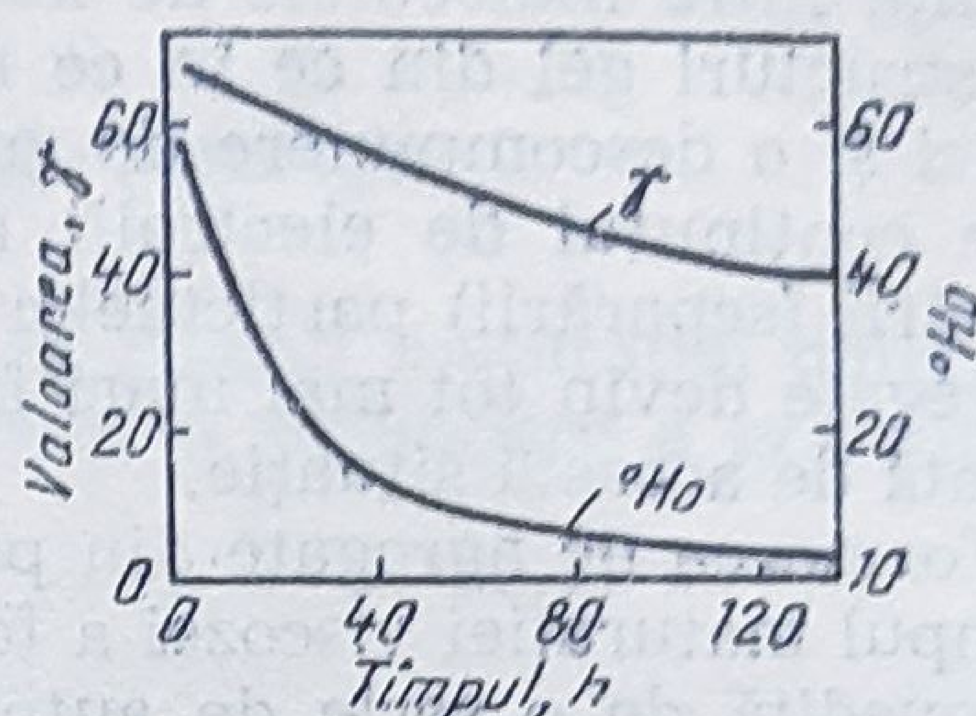


Fig. X.33. Corelaţia între gradele Ho şi indicele γ (după Bandel).

reprezintă însă situaţia absolut precisă a stării de maturaţie a unei viscoze [395, 398].

Dacă se compară valorile γ şi gradele Ho în timpul maturaţiei viscozei se obţine imaginea redată în fig. X.33. Aceasta arată că nu se poate deduce direct din gradele Ho corespondenţa faţă de anumite valori γ existente.

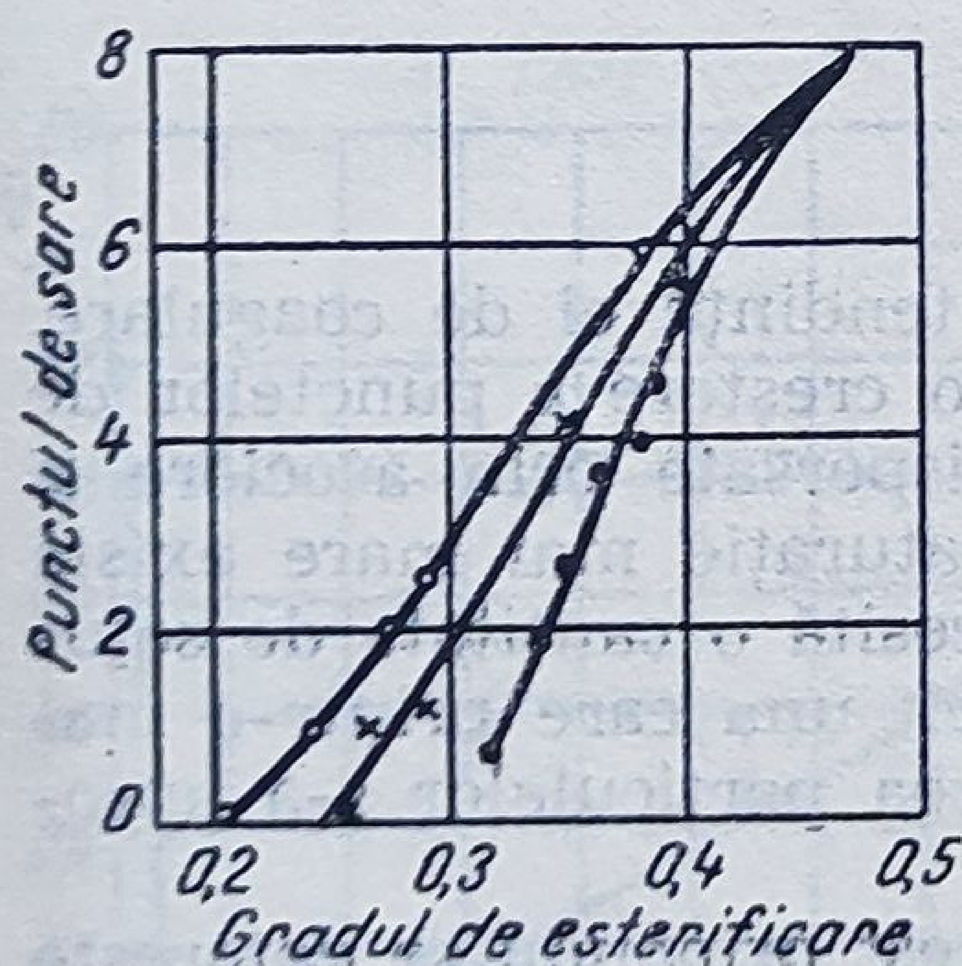


Fig. X.34. Corelaţia între punctul de sare şi gradul de esterificare la diferite temperaturi : o — 0 °C; x — 20 °C; O — 25 °C [401].

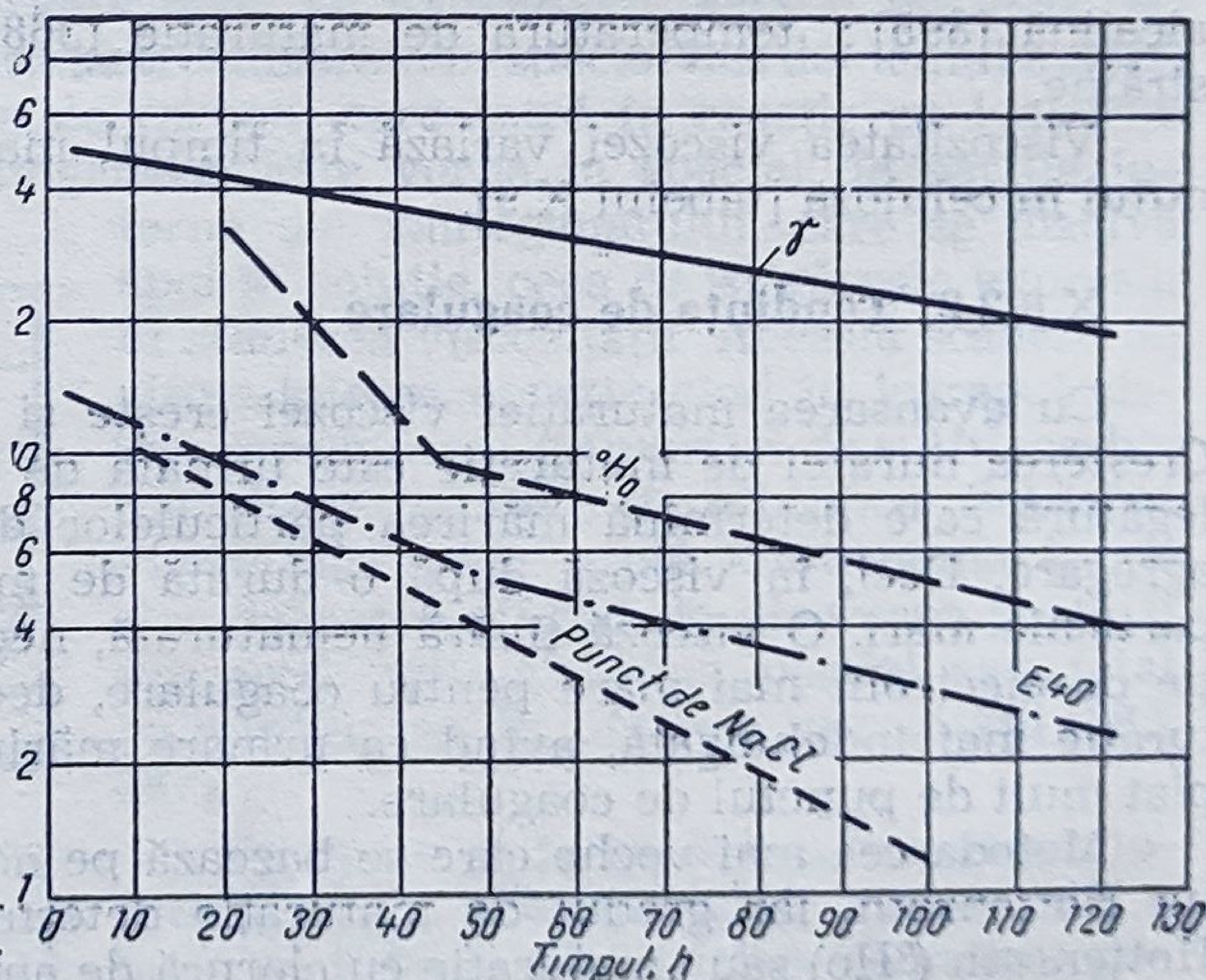


Fig. X.35. Variaţia indicelui gama, a gradelor Hottenroth şi a punctului de sare în timpul maturaţiei.

Alte metode pentru măsurarea stării de maturaţie chimico-coloidală, sînt determinarea „punctului de sare", precum şi „indicele de electrolit".

Metode de determinare au fost elaborate de Gernert [399] precum și de Michailow, Maiboroda și Karghin [400].

Pentru determinarea punctului de sare se întrebuințează o soluție neutră de clorură de sodiu, la această determinare este deci vorba de o adevărată coagulare electrolitică (fig. X.34).

Deoarece determinarea punctului de sare necesită mult timp, a fost elaborat de către Mathes [402] așa-numitul indice de electrolit (indice *E*); metoda a fost mai simplificată de Bandel [403] (*E* 40 indice). Aceste metode folosesc o soluție de sulfat de amoniu tamponată cu uree. Indicele *E* prezintă tot o corelare liniară cu grad de xantogenare, respectiv valori γ.

Pentru o privire mai clară s-a reunit din nou în fig. X.35 mersul maturației viscozei, așa cum se prezintă prin determinarea indicelui γ, a gradului Ho, a indicelui *E* 40 și a punctului de sare, la care au fost alese ordonatele sistemului de măsuri logaritmice. Figura lasă să se vadă că cea mai bună concordanță există între indicele γ și indicele *E*, respectiv *E* 40.

TABELUL X.10

Corelație între gradele Ho, punctul de sare și indicele *E*

Starea de maturație	°Ho	Punctul de sare	Indice E
Supramaturație	2,5	0,5	—
	6,4	2,0	—
	7,2	2,5	—
	8,0	3,0	—
	8,8	3,5	—
Maturație	10,0	4,0	69
	19,5	6,5	84
	22,2	7,0	86
	—	8,0	91
	—	9,0	96
	—	10,0	100,5
	—	11,0	105
Submaturație	—	12,0	110

Despre legătura între maturația chimică și coloidală se poate spune, după explicațiile de mai sus, că nu este deloc atît de neclară cum s-a considerat în general înainte, mai existînd anumite divergențe privitoare la concentrația celulozei, conținutul de alcalii ai viscozei și temperatura de maturație.

În tabelul X.10 urmează în încheiere o comparare a gradelor Ho a punctelor de sare și indicele *E* 40.

XI. Filarea viscozei (formarea firului)

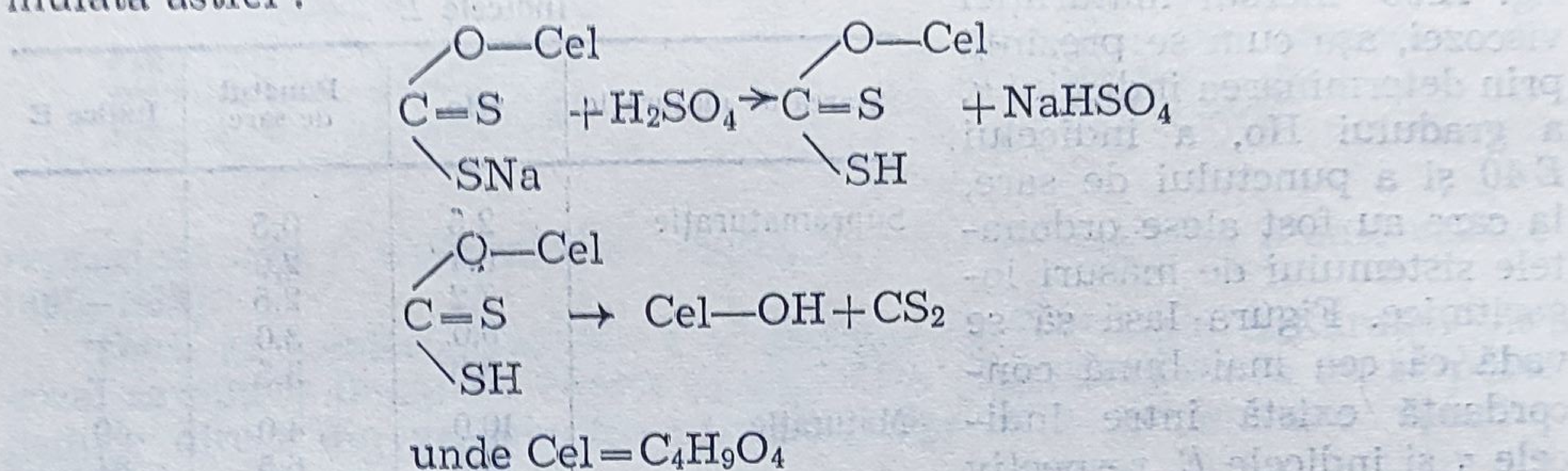
XI.1. Băile de filat

Băile de filat au sarcina să transforme prin coagulare șuvița de viscoză lichidă, care iese din filieră și care este formată din xantogenat de celuloză și sodiu, într-un filament de gel aderent, precum și să descompună în acest filament xantogenatul în hidrat de celuloză. În consecință

se produc simultan, sau mai precis spus, la un mic interval unele după celelalte, procese chimico-coloidale și pur chimice. Potrivit acestei situații băile de filat trebuie să conțină atît agenți coagulanți, cît și agenți care să exercite o acțiune de descompunere și acizi.

După cum au stabilit mai mulți cercetători, descompunerea xantogenatului se produce prin intermediul treptei acidului xantogen-celulozic liber. Acest acid ia naștere, atunci cînd prin difuziunea ionilor de hidrogen pH-ul e scăzut la ≈2. Potrivit cercetărilor lui Hermans [351] precum și ale lui Treiber și colaboratori [405], acidul xantogen celulozic se produce foarte repede, în timp ce descompunerea, care îi urmează, are loc relativ încet.

Transformarea xantogenatului în hidrat de celuloză poate fi deci formulată astfel :



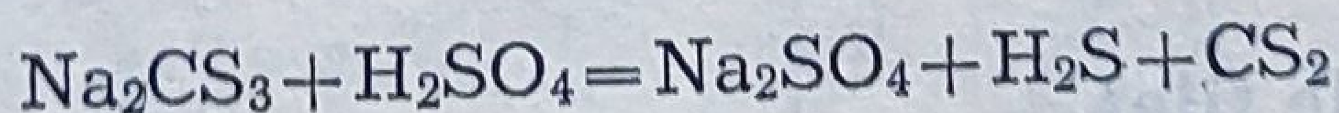
unde $Cel=C_4H_9O_4$

Cu această ocazie se produc reacții secundare, care nu sînt lipsite de importanță pentru formarea firului și de asemenea pentru structura care ia naștere în filamentul de gel. Aceste reacții secundare decurg mai repede decît descompunerea xantogenatului.

În primul rînd acidul sulfuric, care difuzează în interiorul xantogenatului reacționează cu alcaliile din viscoză formînd sulfatul de sodiu. Aceasta, după cum a arătat Liepatoff [406] poate să inițieze deja coagularea la locul de formare a filamentului prin deshidratarea xantogenatului și să provoace chiar o anumită ordonare a particulelor.

Acidul acționează asupra produșilor secundari cu conținut de sulf, din viscoză, sau care au fost formați la descompunerea xantogenatului, cu care ocazie au loc un mare număr de reacții, care nu au fost încă lămurite, în totalitatea lor.

Cantitativ cea mai mare importanță are probabil reacția cu tritiocarbonatul de sodiu, care decurge potrivit următoarei ecuații :

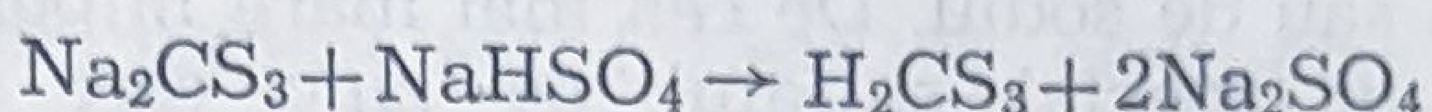


$$Na_2CS_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+H_2S+CS_2$$

În consecință, la sulfura de carbon, care provine de la descompunerea xantogenatului, se adaugă o nouă cantitate care se produce datorită acestei reacții secundare și care reacționează cu hidratul de sodiu în continuare formînd din nou tritiocarbonat de sodiu, pe lîngă aceasta se produc între altele sulfat de sodiu, carbonat de sodiu, sulfură de sodiu și apă,

polisulfuri precum și hidrosulfiți și tiosulfați. În formă de urme apar probabil și mercaptane, care, după cum se presupune provoacă mirosul caracteristic remarcat la filat.

În zona de gel, în care s-a ajuns acum la formarea de bisulfat de sodiu poate de asemenea să se producă cu tritiocarbonatul de sodiu și următoarea reacție :



$$Na_2CS_3 + NaHSO_4 \rightarrow H_2CS_3 + 2Na_2SO_4$$

Datorită unor reacții, care nu pot fi definite, se produce în sfîrșit hidrogen sulfurat, acid sulfuros și în final de asemenea sulf elementar. La o parte din aceste reacții probabil că ia parte și oxigenul atmosferic.

Experiența a arătat, că fibra regenerată obținută, are proprietăți cu atît mai favorabile, cu cît în baia de filat descompunerea xantogenatului este întîrziată în favoarea coagulării. În ultimul timp, la fabricarea de fibre speciale de calitate superioară se execută coagularea și descompunerea succesiv în băi separate. În consecință trebuie să deosebim între metodele de filat, metode care lucrează cu o singură baie și cele care folosesc mai multe băi, în genere două băi.

XI.1.1. *Băile de filat pentru filarea într-o singură baie*

XI.1.1.1. **Băi de filat fără zinc**

Filarea într-o singură baie se datorește lui Müller și Koppe [407]. Baia de filat care a fost studiată de ei și care este cunoscută ca „baia Müller-I" constă dintr-o soluție de sulfat de amoniu și/sau sulfat de sodiu și acid sulfuric, astfel incît întreaga sare se găsea ca sare acidă.

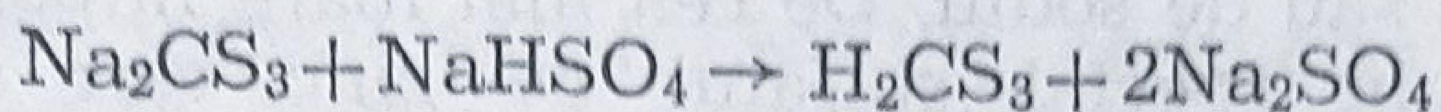
În baza faptului, că descompunerea trebuie întîrziată pe cît mai mult, Hottenroth [408] a dezvoltat apoi așa-numita „baia Müller-II". În această baie sarea se găsește în exces. Brevetul indică, ca exemplu 160 g acid sulfuric și 240—320 g sulfat de sodiu la litru. Efectul de întîrziere a descompunerii acestei sări este un efect de tamponare ; sarea împinge înapoi disocierea acidului.

Totuși adaosului nelimitat de sare îi sînt puse limite, care sînt condiționate de solubilitatea sării în baia de filat acidă. Deși o creștere a solubilității este posibilă prin majorarea temperaturii băii de filat, totuși în acest caz se produce cu ușurință o cristalizare pe organele de conducere a filamentului precum și la filamentul însuși, ceea ce poate să influențeze foarte favorabil calitatea fibrelor. Pentru a acționa împotriva cristalizării, în genere în filatură umiditatea aerului este menținută cît mai ridicată posibil și se acordă atenție, ca și temperatura interioară să nu scadă sub 22—24 °C.

În decursul a mulți ani s-a încercat să se împiedice cristalizarea, în baza unei observații a lui Bronnert [409], prin adăugarea de glucoză în baia de filat, însă actualmente nu mai sînt folosite băi cu glucoză.

polisulfuri precum și hidrosulfiți și tiosulfați. În formă de urme apar probabil și mercaptane, care, după cum se presupune provoacă mirosul caracteristic remarcat la filat.

În zona de gel, în care s-a ajuns acum la formarea de bisulfat de sodiu poate de asemenea să se producă cu tritiocarbonatul de sodiu și următoarea reacție :



$$Na_2CS_3 + NaHSO_4 \rightarrow H_2CS_3 + 2Na_2SO_4$$

Datorită unor reacții, care nu pot fi definite, se produce în sfîrșit hidrogen sulfurat, acid sulfuros și în final de asemenea sulf elementar. La o parte din aceste reacții probabil că ia parte și oxigenul atmosferic.

Experiența a arătat, că fibra regenerată obținută, are proprietăți cu atît mai favorabile, cu cît în baia de filat descompunerea xantogenatului este întîrziată în favoarea coagulării. În ultimul timp, la fabricarea de fibre speciale de calitate superioară se execută coagularea și descompunerea succesiv în băi separate. În consecință trebuie să deosebim între metodele de filat, metode care lucrează cu o singură baie și cele care folosesc mai multe băi, în genere două băi.

XI.1.1. *Băile de filat pentru filarea într-o singură baie*

XI.1.1.1. **Băi de filat fără zinc**

Filarea într-o singură baie se datorește lui Müller și Koppe [407]. Baia de filat care a fost studiată de ei și care este cunoscută ca „baia Müller-I“ constă dintr-o soluție de sulfat de amoniu și/sau sulfat de sodiu și acid sulfuric, astfel încît întreaga sare se găsea ca sare acidă.

În baza faptului, că descompunerea trebuie întîrziată pe cît mai mult, Hottenroth [408] a dezvoltat apoi așa-numita „baia Müller-II“. În această baie sarea se găsește în exces. Brevetul indică, ca exemplu 160 g acid sulfuric și 240—320 g sulfat de sodiu la litru. Efectul de întîrziere a descompunerii acestei sări este un efect de tamponare ; sarea împinge înapoi disocierea acidului.

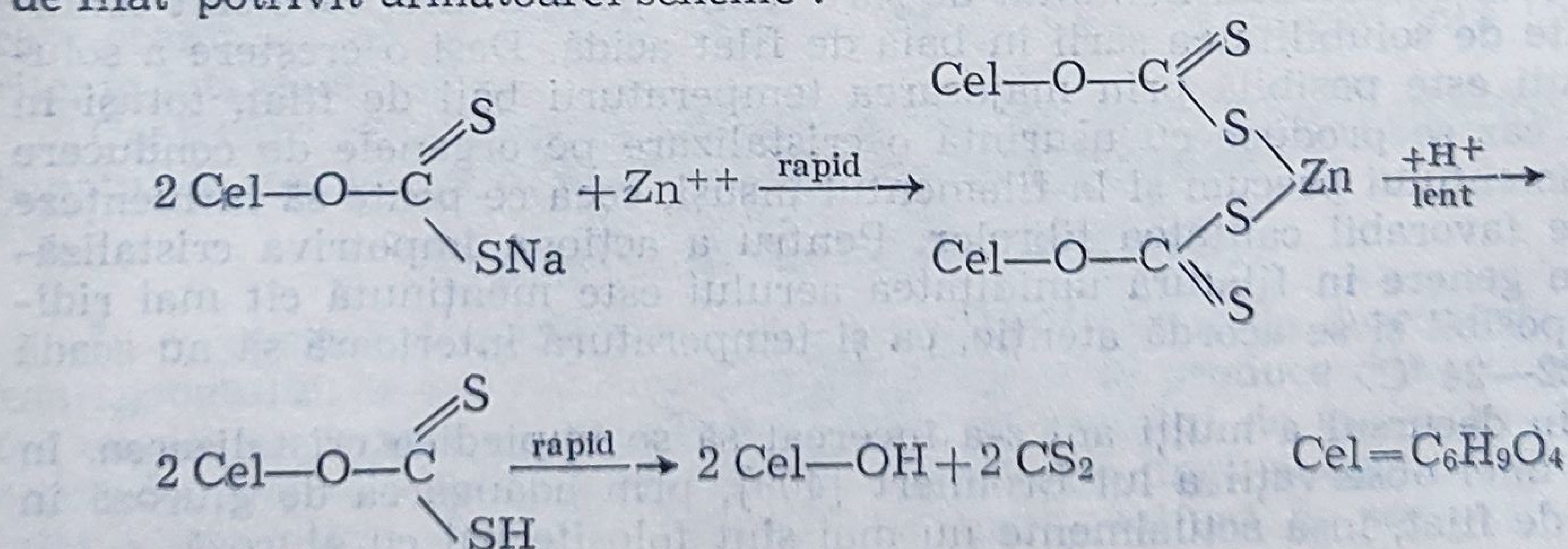
Totuși adaosului nelimitat de sare îi sînt puse limite, care sînt condiționate de solubilitatea sării în baia de filat acidă. Deși o creștere a solubilității este posibilă prin majorarea temperaturii băii de filat, totuși în acest caz se produce cu ușurință o cristalizare pe organele de conducere a filamentului precum și la filamentul însuși, ceea ce poate să influențeze foarte favorabil calitatea fibrelor. Pentru a acționa împotriva cristalizării, în genere în filatură umiditatea aerului este menținută cît mai ridicată posibil și se acordă atenție, ca și temperatura interioară să nu scadă sub 22—24 °C.

În decursul a mulți ani s-a încercat să se împiedice cristalizarea, în baza unei observații a lui Bronnert [409], prin adăugarea de glucoză în baia de filat, însă actualmente nu mai sînt folosite băi cu glucoză.

XI.1.1.2. Băi de filat cu conţinut de zinc

Un progres remarcabil în ceea ce priveşte siguranţa filării şi calitatea fibrelor, s-a obţinut în baza observaţiei, că sulfaţii metalelor polivalente au o acţiune de întîrziere a descompunerii mai puternică decît sulfaţii de amoniu sau de sodiu. De cea mai mare importanţă sînt sulfatul de magneziu şi în special sulfatul de zinc, care sînt utilizaţi şi în amestec. Dreaper [410] indică, ca exemplu, pentru o baie care conţine sulfat de zinc următoarea reţetă : 5—10% sulfat de zinc, 18—22% sulfat de magneziu, iar în rest pînă la 32% din conţinutul total de săruri sulfat de sodiu şi apoi 9—14% acid sulfuric. Actualmente, în genere, aproape că nu se mai utilizează sulfat de magneziu, cu excepţia unor întreprinderi care lucrează după metoda filării pe bobine ; în schimb probabil, că toate băile de filat, pentru filarea într-o singură baie, conţin sulfat de zinc. Pentru mătasea artificială normală conţinutul de sulfat de zinc al băii de filat este de circa 5—10 g la litru, pentru celofibra normală pînă la circa 5 g la litru. Fibrele speciale cu rezistenţă înaltă, ca de exemplu supercord sau celofibra foarte rezistentă necesită cantităţi mai mari pînă la 40—70 g la litru. Cantităţi şi mai mari nu par să amelioreze mai mult proprietăţile fibrelor.

Efectul de întîrziere a descompunerii exercitat de sulfatul de zinc este atribuit de Moore [411] precum şi de Poznanski [412] unei transformări a xantogenatului de celuloză şi sodiu în sarea de zinc a xantogenatului de celuloză, care este mai rezistentă faţă de acid, decît xantogenatul sodic [413]. Aceasta înseamnă că, spre deosebire de sulfatul de sodiu, efectul sulfatului de zinc este cu atît mai puternic, cu cît gradul de xantogenare al viscozei este mai ridicat, adică cu cît pentru această transformare stau la dispoziţie mai multe grupe capabile de reacţie. Potrivit lui Danilow şi Gintze [414] descompunerea sării de zinc a xantogenatului de celuloză prin acţiunea acidului, se produce de 4,5 ori mai încet decît a xantogenatului de celuloză sodic. În schimb se afirmă că formarea sării de zinc a xantogenatului de celuloză se produce foarte repede. Într-o formă simplificată, descompunerea xantogenatului în prezenţa zincului se produce în baia de filat potrivit următoarei scheme :



Prezența zincului în baia de filat influențează de asemenea modul cum decurg relațiile secundare, deoarece zincul poate să reacționeze cu o serie din produșii secundari cu conținut de sulf, care există în viscoză, sau care s-au format la descompunerea xantogenatului. Reacțiile care se produc cu această ocazie, nu au fost încă lămurite complet. Prezintă importanță formarea de tritiocarbonat de zinc $ZnCS_3$ și de sulfură de zinc.

Cercetările din ultimii ani, [415, 419], permit să se tragă concluzia că întîrzierea, care se produce la descompunerea xantogenatului în prezența zincului în baia de filat, nu poate să fie explicată numai printr-o transformare intermediară a xantogenatului de celuloză sodic în sarea de zinc greu de descompus a xantogenatului de celuloză. Actualmente multe argumente sînt în favoarea faptului că o transformare în sarea de zinc a xantogenatului de celuloză nu poate să se producă decît într-o peliculă foarte subțire, care se formează în jurul filamentului de gel, care a fost numită de Cumberbirch „cuticulă“ astfel încît, ionii de zinc nu mai au posibilitatea să pătrundă în interiorul filamentului în curs de a fi filat. În consecință, pentru întîrzierea descompunerii, în mod obligatoriu nu mai rămîne decît explicația că această cuticulă datorită unei structuri speciale frînează atît de mult procesele de difuzie, încît pătrunderea prin difuzie a ionilor de hidrogen, necesari pentru descompunerea xantogenatului, nu se mai produce decît încet. Aceste corelații au o importanță deosebită pentru condițiile în care se produce firul de supercord și celofibră foarte rezistentă.

Compoziția băilor de filat trebuie să corespundă la o serie de factori, pentru a permite o filare ireproșabilă, pe lîngă structura viscozei (gradul de polimerizare, raportul și concentrația substanțelor alcaline, concentrația xantogenatului, maturație) trebuie luate în seamă mărimea titlului individual care trebuie filat, diametrul orificiului filierei, viteza de filat, temperatura băii de filat, precum și lungimea ei. Pentru acest motiv, în genere atunci cînd se modifică condițiile de filat, este necesar să se experimenteze mai mult sau mai puțin empiric întregul proces de filare, într-o instalație experimentală [420, 422], cu toate că au fost stabilite anumite legi. În genere, se poate afirma că în orice caz eficacitatea unei băi de filat trebuie reglată astfel, încît în jurul șuviței de viscoză imediat după ieșirea din canalul filierei, să se formeze o peliculă de gel, care să înconjoare solul de viscoză lichid și care să fie atît de rezistentă, încît viscoza să nu poată să curgă peste suprafața filierei și astfel să rupă fibra în curs de formare. În caz că fibra se rupe, la filieră se formează un coagulant diform. Considerînd că această peliculă de gel este formată din hidrat de celuloză, ar însemna că, pentru a împiedica acest fenomen în primul rînd este important raportul dintre acidul din baia de filat și conținutul de alcalii al viscozei, respectiv ar deveni importantă aciditatea băii de filat. Vroom [424] însă a constatat, că suprafața filamentului filat nu devine

acidă decît numai la o anumită distanță de la filiera de filat (punctul de strat, punctul *S*). În consecință, pelicula de gel care se produce imediat la ieșirea din filieră, trebuie să fie formată încă din xantogenat coagulat nedescompus. În orice caz, poziția punctului *S* depinde de aciditatea băii de filat, o aciditate mai înaltă deplasînd punctul *S* spre filieră.

Datorită acestor corelații, atunci cînd raportul dintre substanțele alcaline din viscoză și acidul din baia de filat este același, o viscoză cu un grad de polimerizare mai înalt și o concentrație în xantogenat mai mare precum și o maturație mai înaintată necesită o baie de filat, care să conțină mai puține săruri decît o viscoză cu un grad de polimerizare mai redus, o concentrație de xantogenat mai mică și o maturație mai scurtă.

Titlurile individuale fine, necesită datorită sensibilității mai mari a filamentelor, în genere ceva mai mult acid în baia de filat, decît titlurile individuale mai groase. Deoarece odată cu vitezele de filat mai mari, durata trecerii filamentului filat prin baia de filat devine corespunzător mai scurtă, vitezele de filat mari necesită de asemenea băi cu acțiune ceva mai intensă ; în consecință și în asemenea cazuri se filează cu ceva mai mult acid. În cazul băilor scurte sînt valabile aceleași considerații. În acest loc mai trebuie arătat că curgerea viscozei peste suprafața filierii (conturnarea orificiului filierii) este legată de asemenea și de fenomene provocate de încărcarea electrică, între cada băii, care constă de cele mai multe ori din plumb și filiere de filat se produce un flux de electroni, cu care ocazie filiera are rolul de catod. Tensiunea care se produce astfel, a fost măsurată într-o întreprindere de mătase artificială, fiind de 10 mV [425]. Această tensiune depinde în primul rînd de aliajul, din care este confecționată filiera. Datorită acestei tensiuni se poate întîmpla ca, din aceeași viscoză, cînd sînt utilizate filiere din diferite aliaje, să se fileze o dată în bune condiții și altădată în condiții rele ; filierele din sticlă permit, în genere, să se fileze în bune condiții viscoze critice.

Dezlipirea viscozei de filieră poate fi ușurată foarte mult printr-un adaos de substanțe cationactive în baia de filat.

Durata de trecere a filamentului prin baia de filat, care nu reprezintă decît fracțiuni de secundă, la metodele de filat obișnuite nu se permite ca filamentul de gel să se descompună complet, în timp ce trece prin baia de filat. În genere, în cazul metodei de filat normale, filamentul părăsește baia de filat încă cu un indice γ de ~ 10. Descompunerea completă nu se produce decît datorită băii de filat antrenată de filament, pe bobine, sau în cazul metodei de filat centrifugale în colaci. La metoda de filat continuu se obține descompunerea completă cu ajutorul unor băi acide suplimentare.

În tabelul XI.1 se indică compoziția unor băi de filat tipice și tipurile de fibre corespunzătoare.

TABELUL XI.1

Tipurile de băi de filat și de fibre la filare într-o singură baie

Tipul de fibre	Compoziția băii de filat, g/l		
	H_2SO_4	Na_2SO_4	$ZnSO_4$
Mătase artificială	100—125	230—250*	5—10
Cord normal	120—130	250	20—30
Celofibră	110—120	330—340	5—10
Celofibră cu rezistență medie	110—120	330—340	30—40
Mătase artificială Lilienfeld	550—680	—	—

* Dacă este cazul înlocuit parțial cu sulfat de magneziu

XI.1.2. *Băile de filat pentru filarea în mai multe băi*

Cînd se filează în mai multe băi, în principiu, trebuie deosebite două metode și anume una care, pentru a permite o etirare mai înaltă utilizează a doua baie numai ca baie de apă caldă, denumită și baie de plastifiere, în care are loc etirarea filamentului de gel, descompus în cea mai mare parte în prima baie (baia *A*) și alta, în care viscoza practic nu este decît coagulată în baia *A* și apoi este descompusă în hidrat de celuloză într-o a doua baie (baia *B*) și dacă este cazul chiar în a treia baie (baia *C*). În genere, baia de plastifiere nu este considerată ca o baie de filat separată, deoarece fibrele antrenează săruri și acizi în această baie.

Ca adevărate metode de filat în mai multe băi, nu vor fi considerate decît cele utilizate la fabricarea de supercord, de celofibră foarte rezistentă și de celofibra foarte ondulată, a tipurilor de celofibră pentru covoare, precum și a fibrelor cu modul umed înalt (de exemplu fibre polinozice) și în sfîrșit a tipurilor de celofibră a căror suprafață prezintă solzi sau granule.

În cazul supercordului, precum și la celofibra foarte rezistentă sînt folosite ca baia *A*, băi foarte diluate cu puțin acid și sulfat de sodiu, însă cu conținut foarte ridicat de sulfat de zinc, (pînă la 100 g la litru). Apoi urmează o baie *B*, care are o temperatură de peste 92 °C și conține circa 25 g acid sulfuric la litru.

De asemenea, și la tipurile de celofibră foarte ondulate baia *A* are o compoziție care în primul rînd exercită un efect coagulant, conține acid, mult sulfat de sodiu și relativ cantități mari de sulfat de zinc (pînă la circa 20 g la litru). Baia *B* este în primul rînd o baie acidă.

La tipurile de celofibră pentru covoare cu secțiune rotundă, baia *A* este numai de coagulare și conține atît acid, cît este necesar pentru neutralizarea substanțelor alcaline din viscoză. În consecință, aceste tipuri sînt denumite în industrie și ca fibre coagulate. Ca agent de coagulare

baia de filat conţine un procent ridicat de săruri, care constă în genere din 2/3 sulfat de sodiu şi 1/3 suflat de amoniu. În baia B, care este o baie acidă, are loc întregul proces de descompunere.

Tipurile speciale de celofibră cu suprafaţa cu solzi sau cu granule (Vistra XT, Floxalan) necesită de asemenea ca baia A să fie numai o baie de coagulare, care să conţină sulfat de amoniu şi sulfat de sodiu şi puţin acid sulfuric. Sînt folosite de asemenea băi, cu o acţiune asemănătoare, care conţin sulfură de amoniu şi (sau) sulfit de sodiu şi ca acid, bioxidul de sulf. Sînt utilizate de asemenea băi lipsite complet de acid, care conţin bisulfit de sodiu, sulfit de sodiu şi sulfat de sodiu. Băile B utilizate la aceste metode constau în genere numai din acid sulfuric, totuşi sînt utilizate şi unele metode, la care baia B este o baie Müller lipsită de zinc, sau cu conţinut de zinc. Au fost de asemenea descrise metode cu trei băi, în acest caz şi baia B mai este încă o baie de coagulare, ea constă dintr-o soluţie concentrată, caldă, de sulfat de sodiu. Apoi urmează descompunerea într-o baie C caldă, care conţine acid sulfuric.

La unele fibre cu modul umed înalt, baia A constă din acid sulfuric foarte diluat sau (şi) din alţi acizi, dacă este cazul cu un adaos de puţin sulfat de sodiu, sau dintr-o soluţie de fosfat de sodiu. De asemenea, şi în aceste băi nu se produce decît o coagulare, pentru descompunere (baia B) se utilizează o baie caldă care conţine acid sulfuric.

XI.2. Procese reologice în timpul filării

La filarea filamentelor de hidrat celuloza, viscoza este presată cu circa 2,5 at prin orificiile filierei în baia de filat, avînd loc o serie de procese reologice [426].

Trebuiesc deosebite următoarele procese :

— curgerea viscozei prin filieră ;
— procesele ce au loc în orificiile filierei ;
— comportarea şuviţei de viscoză după ieşirea din duză ;
— comportarea filamentului încă lichid, la etirare ;
— coagularea şi descompunerea ;
— etirarea filamentului deja întărit (procese de deformare).

Pentru studiul proceselor de curgere, este important de reţinut că în interiorul filierei şi după ieşirea xantogenatului, condiţiile hidrodinamice sînt diferite [427, 428], aşa cum am relevat în ultimul timp [429] şi reiese şi din fig. XI.1 dată de Schurz.

În canalul filierei există un gradient de viteză radial $q=\frac{dv}{dr}$; avem de a face cu viscozitatea medie $\eta'=\frac{\tau}{q}$ în care caz τ reprezintă tensiunea de forfecare maximă şi q un gradient de viteză „mediu". Astfel, particulele suferă o rotaţie neuniformă, care provoacă o orientare dinamică

în direcţia de curgere. Practic viscozitatea este redusă astfel de la valoarea repaos η_0 la η'; în filiere, la viscozele obişnuite, viscozitatea η' este de numai cîţiva Poise, sau mai puţin.

După ieşirea din filieră se produce o îngroşare a filamentului lichid, provocată probabil de orientarea dinamică din capilară, respectiv de energia elastică acumulată [430], printr-o forţă de tragere puternică acest efect poate fi eliminat. El depinde de lungimea canalului filierei şi de orientarea dinamică. Deoarece în acest loc se produce un fel de frînare, gradientului de viteză axial, G poate să devină chiar negativ, bineînţeles că q devine egal cu zero (în timp ce în filieră era $q > 0$ şi $G = 0$). Acum forţa de tragere începe să-şi exercite efectul asupra filamentului lichid. Ca rezultat, se produce un gradient de viteză axial, G pozitiv, deoarece viteza filamentului creşte odată cu îndepărtarea lui de filieră. În schimb nu se mai produce un gradient de viteză radial q, deoarece îngrădirea a fost eliminată şi astfel straturile exterioare ale filamentului lichid au aceeaşi viteză ca cele interioare. Zialbicki [427] a apreciat că în condiţii normale, la filat se produc pentru q valori de 10^2—10^5 s^{-1}, în schimb pentru G numai 10—15 s^{-1}.

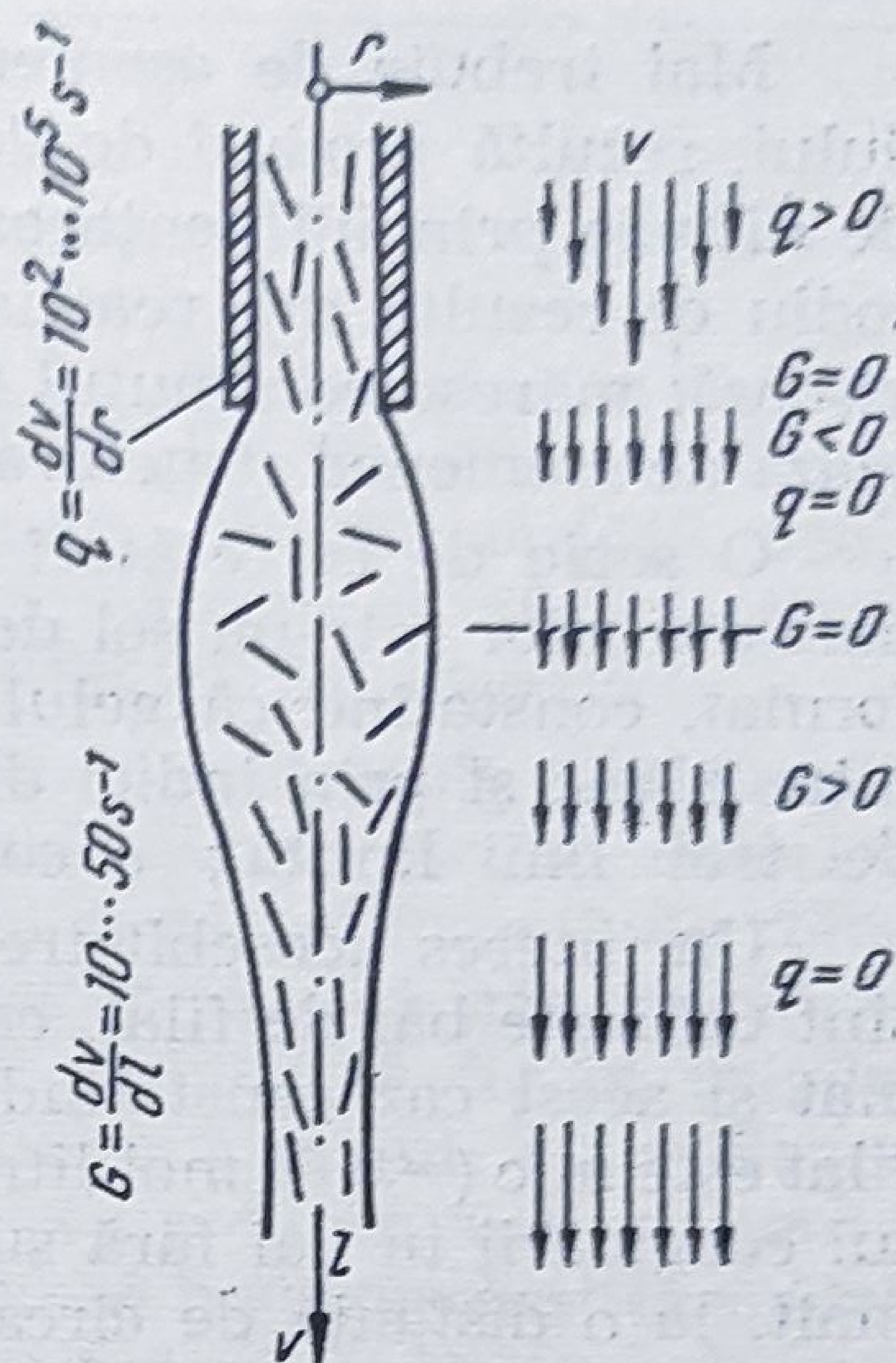


Fig. XI.1. Condiţiile de curgere existente în duza de filare şi în filamentul în curs de filare (după Schurz).

XI.3. Procese de difuzie la filat

Trecerea solului de viscoză sub formă de gel, are loc datorită difuziei ionilor băii de filat, în şuviţa de viscoză. Coagularea are loc treptat de la margine spre centru [431].

În funcţie de componenţii băii de filat, gelul se poate forma într-o formă puternic dizolvată care frînează difuzia, datorită stratului de gel mai dens de la suprafaţa care constituie o membrană. Ca urmare, ionii care difuzează spre interior trebuie să-şi găsească o cale prin labirintul sistemului de pori ai membranei. Dimensiunile porilor depind însă de gradul de degonflare existent în acel moment; mărimea porilor se reduce pe măsură ce degonflarea se măreşte şi difuzia poate să devină treptat, din ce în ce mai mult o dializă.

Trebuie însă reţinut, că în cazul gelului produs din viscoză, avem de a face cu un gel al unui polielectrolit şi deci, în cadrul proceselor de difuzie, joacă un rol şi fenomenele legate de încărcarea electrică [432, 434].

Mai trebuie de asemenea luat în consideraţie, că după difuzia acidului, rezultă produşi de descompunere gazoşi care pot provoca anomalii de difuzie prin influenţarea gelului în curs de formare şi că, sulfatul de sodiu ce rezultă din reacţia acidului sulfuric cu substanţele alcaline din viscoză, măresc conţinutul în electrolit a acesteia din urmă care influenţează de asemenea structura porilor [435, 406].

O serie de cercetători [436, 437] au urmărit pe diverse căi pătrunderea acizilor într-un sol de viscoză şi au măsurat prin birefringenţă gelul format, constatînd că gelul este împărţit în trei zone, care se deosebesc între altele şi prin indici diferiţi de birefringenţă, zonele fiind despărţite de trei linii limită ; a coagulării *K*, a neutralizării *N* şi a acidului *S*.

Un interes deosebit trebuie acordat procesului de difuzie atunci cînd sînt utilizate băi de filat, care conţin sulfat de zinc. *Vermaas* [437] a studiat şi acest caz constatînd că, atunci cînd conţinutul de zinc al băii de filat este mic (~0,06 mol/litru) aspectul liniilor limită este asemănător cazului coagulării în băi fără sulfat de zinc. Cînd conţinutul de zinc este mai înalt, la o distanţă de circa 5 cm de la filieră apare o nouă linie limită, a patra, care spre deosebire de *K*, *N* şi *S*, rămîne staţionară adică nu se deplasează spre interiorul gelului, în funcţie de timp (ea este notată cu Z în fig. XI.2). Această linie limită dispare tot mai mult, pe măsură ce creşte durata de menţinere în baia de filat, pentru ca după cîteva ore să dispară complet.

Potrivit concepţiei lui Vermaas, această linie limită *Z* se produce datorită faptului că, în domeniul pînă la această linie, xantogenatul de sodiu şi celuloză s-a transformat în xantogenat de zinc şi celuloză. Linia limită Z se situează, după cum reiese din fig. XI.2, imediat după apariţia ei între linia limită a neutralizării *N* şi aceea a acidului *S*, pentru ca la o anumită distanţă de la filieră să fie depăşită de linia limită a acidului *S*.

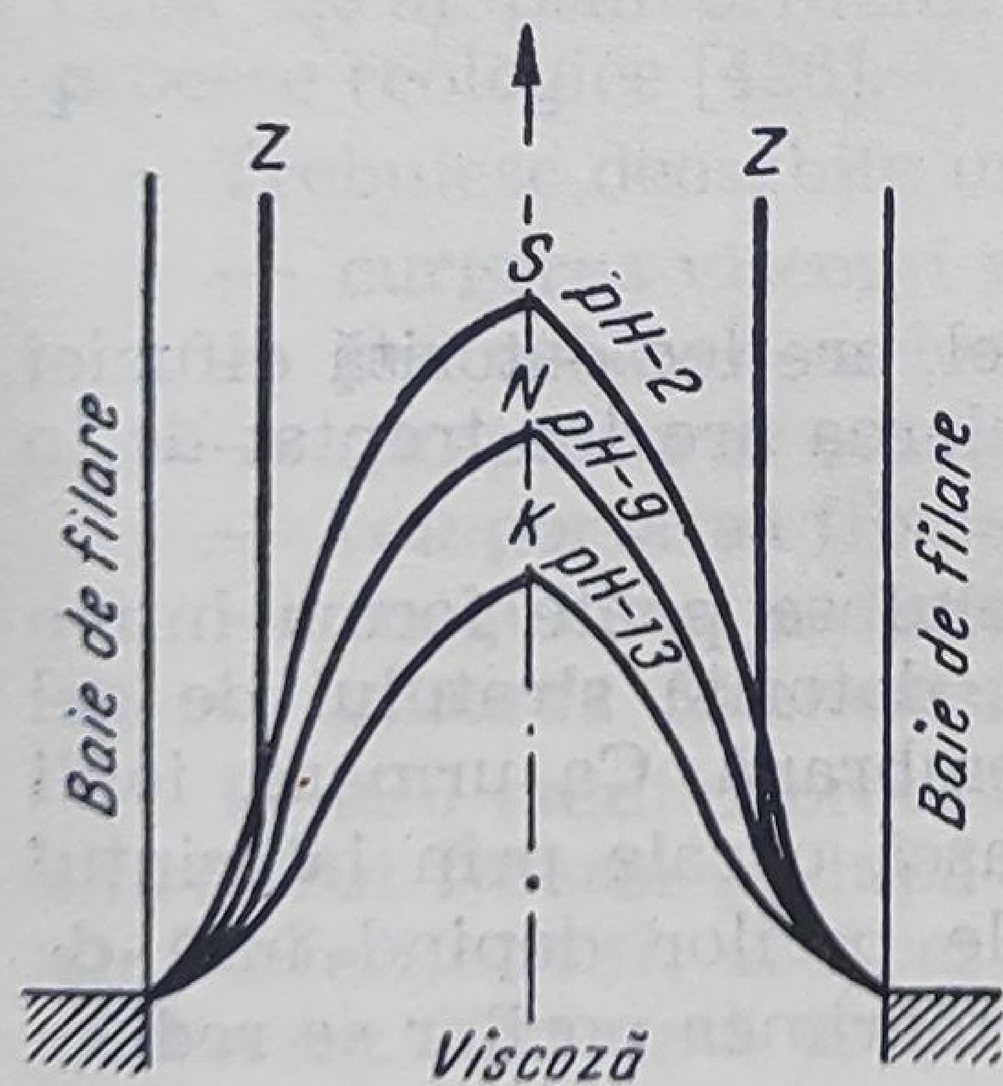


Fig. XI.2. Liniile limită ale acidului (*S*), neutralizării (*N*) şi coagulării (*K*) în filamentul complet coagulat. Pentru linia notată cu *Z* se dau explicaţii în text (după Vermaas).

Cercetările în ceea ce priveşte procesele de difuzie la formarea firului au fost vaste [438—440] şi au explicat o serie de fapte observate în lucrările precedente [437] de exemplu aliura liniei limită a sării de zinc a xantogenatului de celuloză.

Structura de gel atît de caracteristică, formată datorită acţiunii concomitente a ionilor de zinc, frînează de asemenea viteza difuziei ionilor de hidrogen într-o mare măsură, ceea ce oferă o explicaţie obligatorie pentru întîrzierea descompunerii, observată totdeauna în prezenţa zincului.

XI.4. Efectul manta-miez

Cercetînd secţiunile de mătase artificială J. M. Preston [441] a constatat în 1931 pe baza încercărilor de colorare că fibrele nu sînt construite în mod unitar. Lucrări asemănătoare au efectuat şi alţi autori [442, 445], observînd acţiunea diferită a coloranţilor în exteriorul şi interiorul secţiunii transversale a unui fir de mătase artificială tip viscoză.

În industrie sînt utilizate astăzi metode de colorat mult mai simple [446] folosind albastru Victoria, care colorează numai stratul exterior (mantaua). O contribuţie de seamă la explicarea acestei diferenţe de colorare a avut Magel [447] potrivit căruia diferenţa se explică prin mărimea diferită a porilor din fibră. După Magel porii trebuie să fie în primul rînd suficient de mari, pentru a putea prelua colorantul. La spălarea secţiunii vopsite cu amestecul dioxan-apă [445] se produce apoi o degonflare a secţiunii fibrei, ceea ce înseamnă că porii se îngustează şi la spălat colorantul ne mai putînd ieşi afară, această zonă a secţiunii rămîne colorată. În celălalt caz, colorantul este spălat şi zona secţiunii apare necolorată. O zonă necolorată arată deci că acolo sau porii au fost atît de mici, încît coloratnul nici nu a putut pătrunde pînă acolo, sau au fost atît de mari încît la tratarea cu amestecul de dioxan-apă nu s-au strîmtat atît de mult încît să menţină colorantul inclus. Colorarea indică deci că porii din fibre au o anumită mărime.

Zona din secţiune care rămîne colorată cu albastru Victoria este denumită manta (skin) şi interiorul nevopsit ca sîmbure sau miez (core). Utilizînd coloranţi cu molecule diferite Magel a încercat să determine mărimea porilor găsind că porii din mantaua fibrei au un diametru mult mai mic (4—8,7 Å) faţă de porii din sîmburele fibrei (16,8 Å).

Pe baza cercetărilor efectuate cunoaştem în prezent care fibre prezintă efectul manta/sîmbure şi care prezintă o secţiune uniformă fie fibre total manta sau ca fibre total miez.

Fibrele care apar pe întreaga secţiune ca miez, sînt toate fibrele „coagulat“ filate în băi ce conţin numai săruri, fibrele polinozice de tipul Meryl filate în băi acide foarte diluate, precum şi fibrele filate după metoda de filare în pîlnie.

Uniforme sau aproape uniforme în secţiune apar fibrele care sînt filate în băi acide concentrate, de tipul Lilienfeld (Durafil, Sedura, Medifil) precum şi tipurile supercord filate în băi acide diluate şi celofibrele cu rezistenţă superioară filate asemănător. Ultimele sînt fibre total manta.

Fibrele polinozice filate fie în băi cu concentraţie mare în acid cît şi cele filate în băi de concentraţie extrem de joase în acizi, în baza reacţiei de colorare nu pot fi considerate fără echivoc ca fibre de miez ; pentru acest motiv este poate mai corect ca ele să fie considerate ca fibre cu structură specială. Fibrele ce prezintă diferenţierea manta-sîmbure, sînt toate filate în băi acide care conţin săruri. Funcţie de condiţiile în care

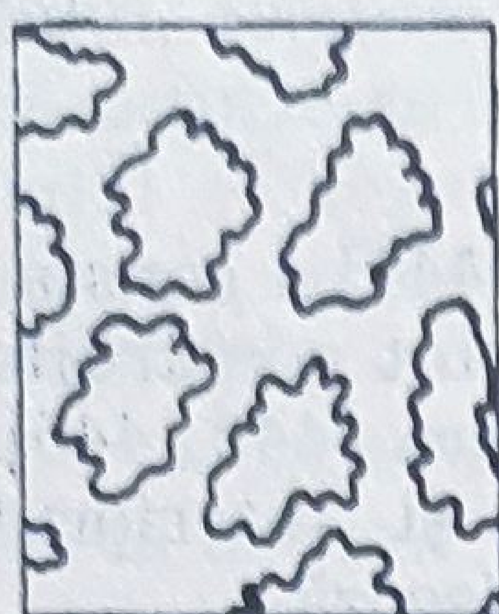


Fig. XI.3. Secţiune transversală printr-un filament în zona de manta subţire (Sisson).



Fig. XI.4. Secţiune transversală printr-o fibră cu zona de manta groasă (Sisson).

s-a executat filarea, stratul de manta poate să fie extrem de diferit (fig. XI.3 şi XI.4).

Astfel, la fibrele filate în băi fără zinc, grosimea mantalei este atît de mică, încît mai înainte acest efect nici n-a fost observat. Lucrîndu-se cu băi de filat cu conţinut de zinc, s-a observat că grosimea mantalei creşte pe măsură ce se majorează conţinutul de sulfat de zinc al băii de filat. Cînd s-a observat că rezistenţa la rupere a fibrelor creşte direct proporţional cu grosimea mantalei, acest subiect a început să preocupe în mod intens pe cercetători.

Pe baza cercetărilor lui Morehead şi Sisson, se cunoaşte că atunci cînd se utilizează băile Müller obişnuite, grosimea mantalei creşte :

— pe măsură ce creşte gradul de polimerizare al celulozei ;
— cu creşterea concentraţiei de celuloză a viscozei ;
— cu cît gradul de xantogenare este mai înalt ;
— cu cît conţinutul în alcali liberi ai viscozei este mai mare ;
— pe măsură ce maturaţia viscozei scade ;
— pe măsură ce scade concentraţia acidului în baia de filat ;
— pe măsură ce scade temperatura băii de filat şi pe măsură ce creşte conţinutul în săruri — în special sulfat de zinc — în baia de filat.

În schimb, diametrul orificiului filierei, fineţea filamentului, lungimea băii, viteza de filat, precum şi gradul de etirare, practic nu influenţează grosimea mantalei în curs de formare.

De asemenea, trebuie reţinut, că formarea mantalei şi sîmburelui are loc la distanţă mică de la filieră, unde deja se definitivează structura fibrei. Operaţiile de finisare şi uscare a filamentelor nu mai provoacă modificări.

În ultimul timp s-a constatat că stratul de manta şi stratul de miez se deosebesc şi prin alte proprietăţi decît comportarea lor la colorat. Astfel Morehead şi Sisson au constatat că miezul fibrei are o capacitate de gonflare cu 40% mai mare decît mantaua. Alţii au găsit orientări diferite în direcţia axei fibrei la cristaliţii din cele două zone. Formarea unei orientări diferite a cristaliţilor, care ulterior a fost confirmată şi de Hermans [351] precum şi de Morehead şi colaboratori [445] este explicată de Schramek şi colaboratori [442] prin condiţiile diferite în care are loc curgerea viscozei la ieşirea din filieră (viteza de curgere mai mare în interiorul filamentului).

Mai evidentă apare explicaţia dată de Hermans care arată că periferia şi interiorul filamentului nu coagulează în acelaşi timp. Dacă filamentul în curs de filare suferă o tragere, atunci particulele nu pot fi

ordonate în direcţia axului fibrei, decît în zonele exterioare deja coagulate; în timp ce în interiorul încă lichid, nu se produce o ordonare, coagularea nu se produce acolo decît treptat, fără ca particulele dizolvate să poată căpăta datorită etirării o direcţie perfectă.

Elöd şi Frohlich [448] au constatat că diferenţa de densitate reprezintă o altă deosebire între cele două zone. Ei au acetilat succesiv cele două straturi ale suprafeţei fibrelor şi au dezlipit acetatul format treptat (metoda descojirii). În acest mod au găsit pentru densitate valori care se reduc de la exterior spre interior. Nu acelaşi lucru a găsit P. H. Hermans [449], care acetilînd şi descojind succesiv fibra spre deosebire de cei de mai sus [448] găseşte o creştere evidentă a densităţii de la exterior spre interior (tabelul XI.2). Valorile stabilite de el corespund însă probabil cu realitatea, deoarece în ultimul timp, Tyler şi Wooding au stabilit pentru densitatea filamentelor supercord deci a unei fibre total manta, valori inferioare celor găsite pentru mătasea viscoză normală. Cele mai importante constatări în vederea lămuririi efectului manta-miez au fost făcute cu ajutorul cercetărilor cu raze X [445] precum şi cu microscopul electronic [450] şi cu contrast de fază. Trebuie remarcat că fibrele care prezintă un efect de manta-miez se deosebesc în mod evident de fibrele omogene prin forma secţiunii lor care este lobală sau crestată posedînd caneluri longitudinale. Fibrele care nu prezintă acest efect au secţiunea rotundă sau aproape rotundă şi marginile netede.

TABELUL XI.2

Densitatea fibrelor precum şi a stratului de manta şi stratului de sîmbure (după Hermans)

Tipul fibrei	Densitatea			
	Fibre în totalitate	Stratul de manta	Stratul de sîmbure	Diferenţa în %
Mătase pentru scopuri textile I	1,521	1,517	1,527	0,65
Mătase pentru scopuri textile II	1,517	1,508	1,527	0,6
Mătase pentru scopuri textile III	1,524	1,517	1,535	1,2
Fire cord I	1,515	1,504	1,523	1,25
Fire cord II	1,517	1,514	1,523	0,6

Cea mai mare importanţă din punct de vedere tehnologic o are observaţia deja amintită, că atunci cînd se filează cu o etirare normală, procentul de substanţă manta influenţează în mare măsură şi direct proporţional rezistenţa la rupere. În concluzie o structură de manta ia naştere totdeauna acolo unde cu ocazia coagulării este împiedicată într-un fel oarecare formarea unor cristaliţi mari şi că formarea unei mantale se produce în zonele în care a avut loc intermediar o transformare a xantogenatului de sodiu şi celuloză în sarea de zinc a xantogenatului de celuloză [437].

O altă explicaţie pentru rezistenţa mare a fibrelor cu manta groasă se bazează în mod evident pe faptul că atunci cînd există multe domenii

mici cu lungime mai mică de ordonare, gradul de cristalinitate fiind la fel de mare, există o probabilitate mult mai mare ca macromoleculele să străbată prin mai mulţi cristaliţi, decît în cazul cristaliţilor mai mari şi lungi. Probabil că în structura mantalei există o reticulare mult mai intensă datorită macromoleculelor. Potrivit cu numărul mare de domenii mici ordonate, existente în acest caz, în stratul de manta există însă şi un număr corespunzător de domenii mici, amorfe, ceea ce oferă o explicaţie pentru densitatea mai joasă şi capacitatea de absorbţie mai mare a acestei zone.

XII. Finisarea fibrelor tip viscoză

Firele rezultate de la maşina de filat conţin sub forme de impurităţi pe lîngă baia de coagulare, care constă din acizi şi săruri, toţi produşii formaţi la filat ca de exemplu sulf coloidal, sulfură de sodiu, hidrogen sulfurat şi sulfură de carbon. Aceste impurităţi trebuiesc îndepărtate prin tratamente speciale care sînt cuprinse sub denumirea de „finisare" şi constau dintr-o serie de trepte de curăţare şi înnobilare.

XII.1. Apa pentru băile de spălare

Consumul de apă al unei fabrici de mătase sau celofibră viscoză reprezintă un factor economic important, fiind extrem de mare (500—700 l/kg mătase din care numai la tratamente de finisare 300—400 litri). La fabricaţia celofibrei consumul de apă este cu circa 20% mai mic. La uzinele la care condiţiile de alimentare cu apă sînt deosebit de nefavorabile, printr-o mai bună utilizare a băilor de spălat potrivit spălării în contra curent, prin trecerea în cazul mătăsii de la spălare prin stropire, la spălarea prin aspirare sau sub presiune, sau prin reducerea spălărilor mulţumită utilizării detergenţilor sau agenţilor tensio-activi în băile de finisare, se poate obţine o reducere importantă a consumului de apă. În ceea ce priveşte calitatea apei utilizată condiţiile ce se cer sînt destul de severe, fiind necesară o apă lipsită de duritate. În caz contrar, substanţele de natură organică şi anorganică care provoacă tulburarea apei sînt absorbite de către fibre în operaţiile de finisare producînd pete şi nuanţe cenuşii care provoacă greutăţi la prelucrările ulterioare din industria textilă.

XII.2. Neutralizarea prin spălare

În prima treaptă a finisării are loc neutralizarea fibrelor proaspăt filate prin mai multe spălări cu apă. Dacă temperatura apei este de 75—85 °C atunci potrivit lui Finger şi colaboratori [451] este posibil să

mici cu lungime mai mică de ordonare, gradul de cristalinitate fiind la fel de mare, există o probabilitate mult mai mare ca macromoleculele să străbată prin mai mulţi cristaliţi, decît în cazul cristaliţilor mai mari şi lungi. Probabil că în structura mantalei există o reticulare mult mai intensă datorită macromoleculelor. Potrivit cu numărul mare de domenii mici ordonate, existente în acest caz, în stratul de manta există însă şi un număr corespunzător de domenii mici, amorfe, ceea ce oferă o explicaţie pentru densitatea mai joasă şi capacitatea de absorbţie mai mare a acestei zone.

XII. Finisarea fibrelor tip viscoză

Firele rezultate de la maşina de filat conţin sub forme de impurităţi pe lîngă baia de coagulare, care constă din acizi şi săruri, toţi produşii formaţi la filat ca de exemplu sulf coloidal, sulfură de sodiu, hidrogen sulfurat şi sulfură de carbon. Aceste impurităţi trebuiesc îndepărtate prin tratamente speciale care sînt cuprinse sub denumirea de „finisare“ şi constau dintr-o serie de trepte de curăţare şi înnobilare.

XII.1. Apa pentru băile de spălare

Consumul de apă al unei fabrici de mătase sau celofibră viscoză reprezintă un factor economic important, fiind extrem de mare (500—700 l/kg mătase din care numai la tratamente de finisare 300—400 litri). La fabricaţia celofibrei consumul de apă este cu circa 20% mai mic. La uzinele la care condiţiile de alimentare cu apă sînt deosebit de nefavorabile, printr-o mai bună utilizare a băilor de spălat potrivit spălării în contra curent, prin trecerea în cazul mătăsii de la spălare prin stropire, la spălarea prin aspirare sau sub presiune, sau prin reducerea spălărilor mulţumită utilizării detergenţilor sau agenţilor tensio-activi în băile de finisare, se poate obţine o reducere importantă a consumului de apă. În ceea ce priveşte calitatea apei utilizată condiţiile ce se cer sînt destul de severe, fiind necesară o apă lipsită de duritate. În caz contrar, substanţele de natură organică şi anorganică care provoacă tulburarea apei sînt absorbite de către fibre în operaţiile de finisare producînd pete şi nuanţe cenuşii care provoacă greutăţi la prelucrările ulterioare din industria textilă.

XII.2. Neutralizarea prin spălare

În prima treaptă a finisării are loc neutralizarea fibrelor proaspăt filate prin mai multe spălări cu apă. Dacă temperatura apei este de 75—85 °C atunci potrivit lui Finger şi colaboratori [451] este posibil să

se îndepărteze prin spălat și sulful coloidal, inclus în fibră, pînă la un rest de 0,07—0,09%.

La prima spălare se elimină de asemenea din fibre H_2S și CS_2 care se recuperează în instalații speciale.

Durata spălării poate să fie foarte diferită, funcție de metoda utilizată. La metodele continui ea poate fi de cîteva secunde, în timp ce la spălarea prin stropire poate ajunge 5 ore și mai mult. Pentru a accelera neutralizarea fibrelor la metodele de lucru continuu, în prima apă de spălat se adaugă de cele mai multe ori carbonat de sodiu sau bicarbonat. Tot pentru intensificarea spălării și îmbunătățirea nuanței culorii fibrelor brute se adaugă în băi detergenți (circa 2 g/l). Spălarea acidului s-a terminat atunci cînd fibrele prezintă un *p*H neutru. La spălarea fibrelor se utilizează căzi de spălare în care se pun multe bobine (fig. XII.1) iar spălarea se face sub vid sau sub presiune.

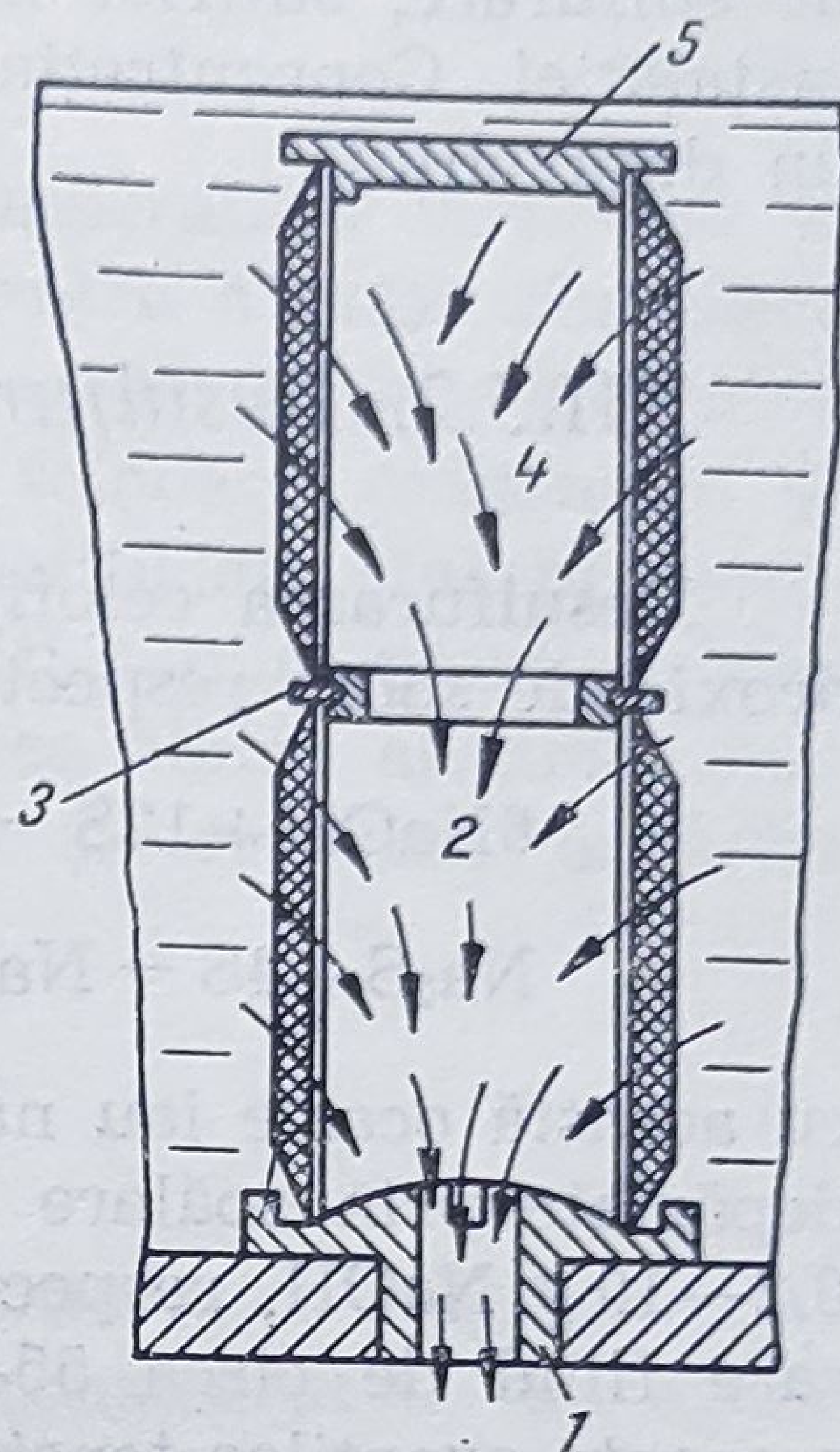


Fig. XII.1. Așezarea bobinelor în cuva de spălare sub vid :
1 — garnitura inelară din cauciuc; 2, 4 — rînduri de bobine; 3 — garnitura de mijloc din cauciuc; 5 — capace din cauciuc.

XII.3. Desulfurarea

Cu ocazia neutralizării se îndepărtează parțial sulful care se găsește în, și pe fibre. Conținutul rezidual de sulf rămas după spălare este totuși prea ridicat, în special pentru fibrele ce vor fi prelucrate în sectorul textil, unde un conținut peste 0,05% sulf, face ca fibrele să capete un tușeu neelastic și aspru și un aspect mat, lăptos. Cel mai frecvent se folosește în practică desulfurarea cu sulfit de sodiu, hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu. Se mai pot utiliza la desulfurare și sulfura de amoniu sau unii agenți de oxidare de exemplu : hipocloritul de sodiu, perhidrolul sau acidul peracetic.

XII.3.1. *Desulfurarea cu sulfit de sodiu*

La desulfurarea mătăsii viscoză se utilizează frecvent soluții apoase de 1—2% Na_2SO_3, la temperatura de 70—80 °C. Sulful reacționează cu sulfitul de sodiu formînd tiosulfat de sodiu conform ecuației :



$$Na_2SO_3+S=Na_2S_2O_3$$

Tiosulfatul de sodiu va fi spălat într-o operație de spălare ulterioară. Avantajul metodei constă în faptul că, spre deosebire de ceilalți agenți

se îndepărteze prin spălat și sulful coloidal, inclus în fibră, pînă la un rest de 0,07—0,09%.

La prima spălare se elimină de asemenea din fibre H_2S și CS_2 care se recuperează în instalații speciale.

Durata spălării poate să fie foarte diferită, funcție de metoda utilizată. La metodele continui ea poate fi de cîteva secunde, în timp ce la spălarea prin stropire poate ajunge 5 ore și mai mult. Pentru a accelera neutralizarea fibrelor la metodele de lucru continuu, în prima apă de spălat se adaugă de cele mai multe ori carbonat de sodiu sau bicarbonat. Tot pentru intensificarea spălării și îmbunătățirea nuanței culorii fibrelor brute se adaugă în băi detergenți (circa 2 g/l). Spălarea acidului s-a terminat atunci cînd fibrele prezintă un *p*H neutru. La spălarea fibrelor se utilizează căzi de spălare în care se pun multe bobine (fig. XII.1) iar spălarea se face sub vid sau sub presiune.

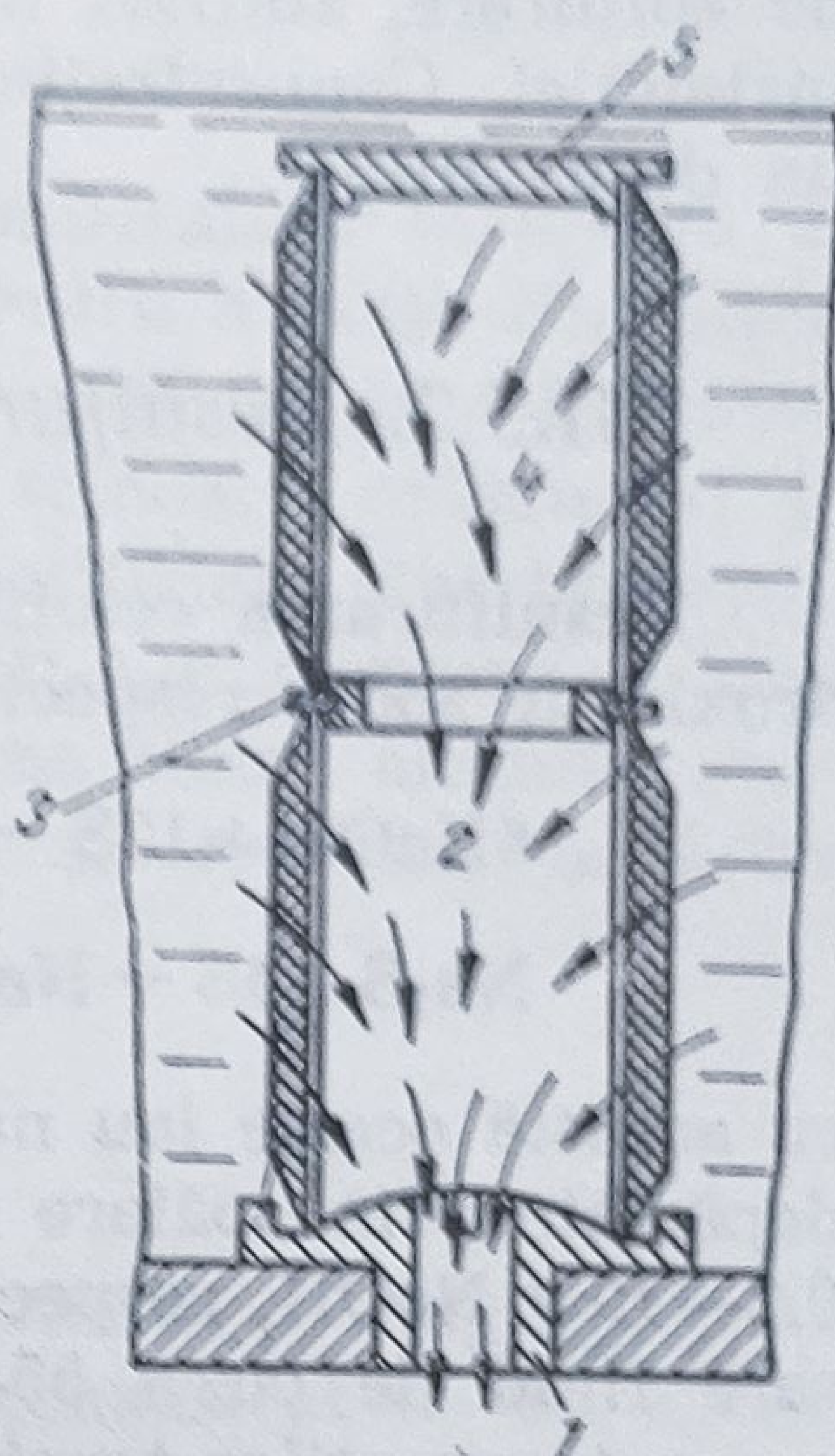


Fig. XII.1. Așezarea bobinelor în cuva de spălare sub vid :
1 — garnitura inelară din cauciuc; 2, 4 — rînduri de bobine; 3 — garnitura de mijloc din cauciuc; 5 — capace din cauciuc.

XII.3. Desulfurarea

Cu ocazia neutralizării se îndepărtează parțial sulful care se găsește în, și pe fibre. Conținutul rezidual de sulf rămas după spălare este totuși prea ridicat, în special pentru fibrele ce vor fi prelucrate în sectorul textil, unde un conținut peste 0,05% sulf, face ca fibrele să capete un tușeu neelastic și aspru și un aspect mat, lăptos. Cel mai frecvent se folosește în practică desulfurarea cu sulfit de sodiu, hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu. Se mai pot utiliza la desulfurare și sulfura de amoniu sau unii agenți de oxidare de exemplu : hipocloritul de sodiu, perhidrolul sau acidul peracetic.

XII.3.1. *Desulfurarea cu sulfit de sodiu*

La desulfurarea mătăsii viscoză se utilizează frecvent soluții apoase de 1—2% Na_2SO_3, la temperatura de 70—80 °C. Sulful reacționează cu sulfitul de sodiu formînd tiosulfat de sodiu conform ecuației :



$$Na_2SO_3+S=Na_2S_2O_3$$

Tiosulfatul de sodiu va fi spălat într-o operație de spălare ulterioară. Avantajul metodei constă în faptul că, spre deosebire de ceilalți agenți

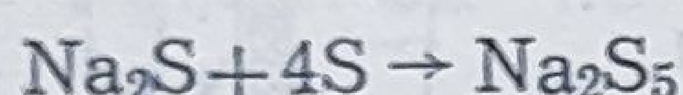
de sulfurare, sulfitul nu atacă materialul fibros şi împiedică corodarea instalaţiei. Concentraţia mare şi temperatura înaltă de lucru constituie un dezavantaj.

XII.3.2. *Desulfurarea cu hidroxid de sodiu şi sulfură de sodiu*

Desulfurarea celofibrei se efectuează de cele mai multe ori cu hidroxid de sodiu respectiv sulfură de sodiu, conform reacţiilor :



$$6NaOH + 12S \rightarrow Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O \text{ respectiv}$$



$$Na_2S + 4S \rightarrow Na_2S_5$$

cu această ocazie iau naştere polisulfuri solubile în apă, care trebuie îndepărtate prin spălare lucrînd cu atenţie cu apă caldă. Se foloseşte 0,2—10 g NaOH, respectiv Na_2S la litru de apă, temperatura de desulfurare fiind de circa 55—65 °C. În mod asemănător, ca la neutralizare, prezenţa agenţilor tensioactivi şi detergenţilor în băile de desulfurare are un efect favorabil.

XII.4. Albirea

XII.4.1. *Albirea în baia de avivare*

De cele mai multe ori se execută o albire în cadrul operaţiei de avivare, astfel încît agentul de albire de exemplu perhidrolul sau cloritul de sodiu este depus pe fibră odată cu agentul de avivare. Cum la această metodă, efectul de albire apare numai la uscare şi depinde de cantitatea de baie reţinută de fibre, efectele de centrifugare sau stoarcere precum şi concentraţia băii trebuie să fie foarte uniforme pentru uniformitatea albirii şi împiedicarea degradării fibrelor.

XII.4.2. *Albirea în băi separate*

În cazurile cînd nu se poate renunţa la executarea unei albiri normale, se utilizează ca agent de albire apa oxigenată, hipoclorit de sodiu sau cloritul de sodiu. Pentru uniformitatea albirii este necesar ca băile de albit să fie supravegheate foarte atent în ce priveşte concentraţia, *p*H-ul şi temperatura.

XII.4.2.1. Albirea alcalină cu apă oxigenată

Albirea se efectuează la *p*H de 8,5—9,5, la o temperatură de 40—50 °C şi o concentraţie de 1,0—2,0 g la litru de flotă. Pentru a împiedica pierderi prea mari datorită unei descompuneri prea rapide, se adaugă stabilizatori în baie, care provoacă o uniformizare a scindării oxigenului şi deci uniformizarea albirii. În industria fibrelor artificiale sînt preferaţi agenţi stabilizatori organici, deoarece au proprietăţi suplimentare tensioactive şi pot fi spălaţi cu uşurinţă. După terminarea albirii alcaline, materialul fibros este spălat la cald şi la rece şi eventual acidulat cu acid acetic.

XII.4.2.2. Albirea acidă cu apă oxigenată

Principiul acestei metode [452] constă în reacţia apei oxigenate, cu anhidridă acetică care conduce la acid peracetic considerat ca un agent de albire extrem de activ. Se lucrează la 50—60 °C şi 0,5—1,5 g apă oxigenată legată ca acid peracetic, la litrul de flotă. Albirea acidă cu H_2O_2 are avantajul faţă de cea alcalină, că nu conduce la o gonflare a fibrelor care să îngreuneze spălarea filamentelor; durata albirii este mai scurtă, materialul fibros este menajat şi nu sînt necesari stabilizatori, care pot influenţa nefavorabil tuşeul.

XII.4.2.3. Albirea cu hipoclorit de sodiu

Aceasta este o metodă foarte economică, deoarece agentul de albire se prepară uşor prin introducerea de clor gazos în hidrat de sodiu diluat:



$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

Baia conţine 0,5—1,0 g clor activ la litru, la un *p*H de 9—10 şi temperatura de 20—25 °C. Viteza de albire poate fi accelerată prin reducerea *p*H-ului şi creşterea temperaturii băii.

XII.4.2.4. Albirea cu clorit de sodiu

Se utilizează acolo unde se acordă o mare importanţă menajării fibrelor şi unei durate scurte de albire. Baia conţine 0,5—1,0 g/l clorit de sodiu, are un *p*H de 3,5 şi temperatura de 60—80 °C. După albire, materialul fibros trebuie să fie bine spălat pentru ca în băile următoare să nu ajungă acid, sau reziduuri de agenţi de albire.

XII.4.2.5. Agenţi pentru albirea optică

Agenţii pentru albirea optică sînt compuşi organici asemănători coloranţilor care sînt absorbiţi direct pe fibre şi sînt capabili ca prin transformarea razelor ultraviolete în raze vizuale cu lungime de undă mare, să imprime materialului fibros o nuanţă de alb mai puternică. Dintre agenţii cunoscuţi în industrie se cunosc Blancofor, Ultrafor, Leucofor şi alţii care sînt depuşi pe fibre de cele mai multe ori împreună cu agenţii de avivare.

XII.5. Avivarea

Prin avivare se înţelege tratarea firelor cu soluţii apoase sau emulsii a unor substanţe chimice de tipul grăsimilor. Prin aplicarea agentului de avivare, materialul fibros casant şi aspru trebuie să devină nu numai flexibil şi moale dar să capete proprietăţi speciale pentru a putea fi prelucrat ulterior. În acest scop este extrem de important ca să se determine pentru fiecare tip de fibră agentul optim de avivare [453].

XII.5.1. *Avivarea mătăsii artificiale tip viscoză*

Se face cu produse pe bază de uleiuri minerale care reduc frecarea fibrelor de conducători de fir din metal, material ceramic etc. şi asigură o aderenţă a fibrelor între ele, respectiv o construcţie bună a bobinelor. Pe lîngă uleiuri minerale, agentul de avivare pentru mătase trebuie să mai conţină încă circa 20—40% emulgator, substanţe care activează dizolvarea, emolienţi şi eventual alte adausuri necesare pentru obţinerea unor efecte anumite. Ca emulgatori, se utilizează substanţe neionogene de tipul poliglicolesterilor acizilor graşi şi compuşi anionactivi de tipul uleiului de ricin sulfonat, iar ca emolienţi sulfaţi de ulei de măsline, alcooli graşi etc. Produşii de avivare trebuie să formeze emulsii stabile, care nu spumează şi nu separă grăsimi cum este Avirolul. La uscarea firelor, agentul de avivare trebuie să nu migreze şi să se usuce pe fibre în locul unde a fost depus în timpul operaţiei de avivare.

XII.5.2. *Avivarea firului cord*

Rolul avivării la firul cord este multiplu. Pe lîngă faptul că prin avivare se pregătesc firele pentru solicitarea produsă în prelucrările mecanice ce urmează ca la mătase, aici mai trebuiesc influenţate anumite proprietăţi fizice ale firelor. În primul rînd, trebuie influenţate comportarea supercordului în timpul operaţiei de răsucire, comportarea faţă de

latex și apoi comportarea firelor răsucite cord, la oboseală, în condițiile existente la cauciucuri în timpul utilizării.

În ceea ce privește comportarea firelor răsucite cord, față de soluțiile sau emulsiile de latex în timpul așa-numitului proces Dipping, avivarea trebuie să asigure înmuierea cordului și capacitatea lui de a prelua baia Dipping precum și aderența latexului pe fire. După cum a constatat T. W. Ionowa și colaboratori [454] în anvelopele finisate agentul de avivare al firelor cord difuzează prin stratul de latex și astfel poate să influențeze rezistența aderenței dintre cauciuc și cordul impregnat cu latex.

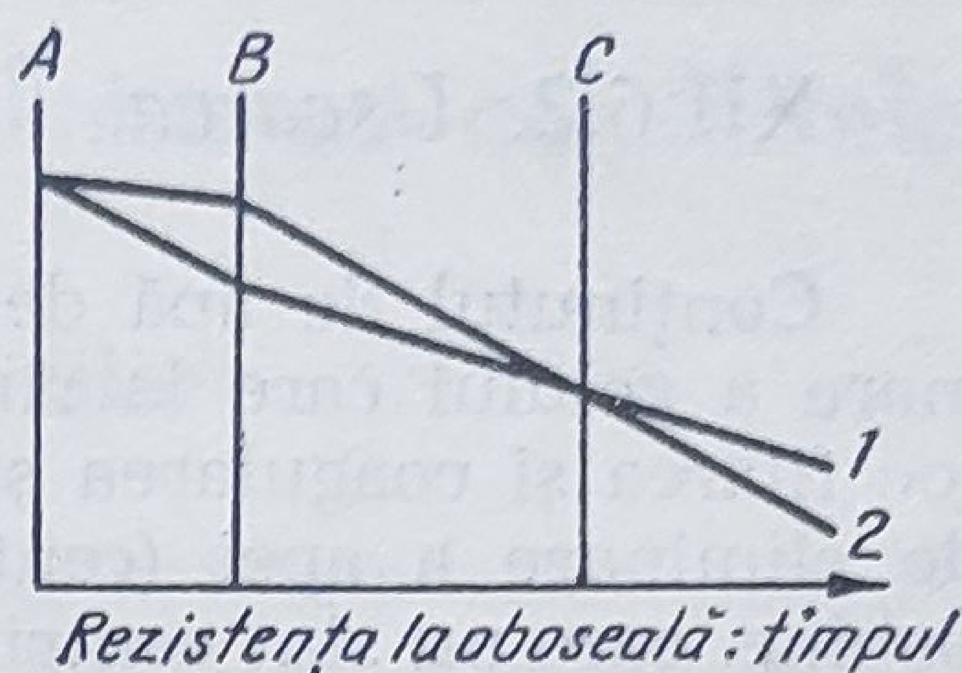


Fig. XII.2. Modul în care agenții de avivare influențează rezistența la oboseală a cordului :

A — rezistența inițială; *B* — rezistența după răsucire; *C* — comportarea rezistenței la oboseală în funcție de timp (după Hilgers) ; *1* — agenți pe bază de ulei mineral; *2* — agenți pe bază de trigliceride.

În practică s-au afirmat trei tipuri de agenți de avivare pentru cord, care se deosebesc în ceea ce privește structura lor chimică și proprietățile și anume, agenți de avivare pe bază de ulei mineral ; agenți pe bază de trigliceride de acizi grași și amestecuri ale acestor tipuri de uleiuri. Felul cum produșii pe bază de amestecuri de uleiuri minerale și trigliceride se comportă în ceea ce privește rezistența la oboseală a firelor răsucite se poate urmări în fig. XII.2.

Proprietățile multiple necesare pentru obținerea unei comportări optime la filat pentru diferitele tipuri de fibre arată atenția cu care trebuie ales agentul de avivare corespunzător. De obicei se folosesc combinații de diferiți agenți dintre care unii trebuie să asigure aderența și ceilalți alunecarea fibrelor.

Agenții de avivare sînt în parte substanțe neionogene și în parte substanțe anionactive.

XII.6. Deshidratarea și uscarea fibrelor

XII.6.1. *Eliminarea apei prin deshidratare*

Pentru ca la uscare să nu fie necesară evaporarea unei cantități prea mari de apă, fibrele filate, înainte de uscare, sînt elibarte de soluția de avivare prin metode diferite, funcție de tipul fibrelor. Prin centrifugare se deshidratează parțial mătasea în colaci și cea sub formă de sculuri. La bobine lipsește eliminarea apei înainte de uscat. În general celofibra este eliberată de soluția în exces prin stoarcerea fibrelor tăiate în formă de pătură sau se usucă cablul de fibre netăiat care este strîns înainte de uscare.

XII.6.2. *Uscarea*

Conţinutul de apă depinde pe de o parte de mărimea gonflării primare a gelului care la rîndul ei este pendinte de condiţiile în care are loc filarea şi coagularea şi pe de altă parte de eficacitatea dispozitivelor de eliminare a apei (centrifuge sau mecanisme de stors). La firele pe bobine, care nu sînt centrifugate, precum şi la păturile de celofibră, conţinutul de apă poate să fie de 250% şi mai mult ; colacii sau sculurile de fire răsucite conţin după centrifugare circa 160—180% apă.

În măsura în care nu sînt utilizate metode speciale de uscare (uscarea în vid, uscarea cu curenţi de înaltă frecvenţă) la uscare, bineînţeles, că straturile exterioare de fire pierd în primul rînd apa (relativ repede). Apa din straturile de fire interioare trebuie să difuzeze, în cursul uscării, în primul rînd prin straturile exterioare deja uscate. Viteza cu care aceasta se poate efectua depinde deci de grosimea fibrelor împachetate împreună precum şi de densitatea împachetării. Cercetările efectuate asupra uscării diferitelor formate şi tipuri de fibră au arătat că ea influenţează în anumită măsură asupra :

— structurii fibrelor [455—459] ;
— capacităţii de vopsire [460—461] ;
— contracţiei şi
— gradului de polimerizare şi rezistenţei la rupere [462, 463].

Necesitatea de a prelucra cantităţi mari de mătase şi celofibră impun utilizarea uscătoarelor tunel (fig XII.3), sau alte dispozitive prin care materialul care trebuie uscat, este condus în flux continuu. La metodele de uscat normale se reglează temperatura în prima zonă a uscătorului la 70—75 °C, iar în ultima 45 °C ; durata uscării variază între 65—80 ore ajungîndu-se la circa 3—4% apă în fibre. În uscătoarele tunel există 2 domenii, primul „domeniul umed“ şi al doilea „domeniul higroscopic“ [464]. După uscare fibrele se condiţionează.

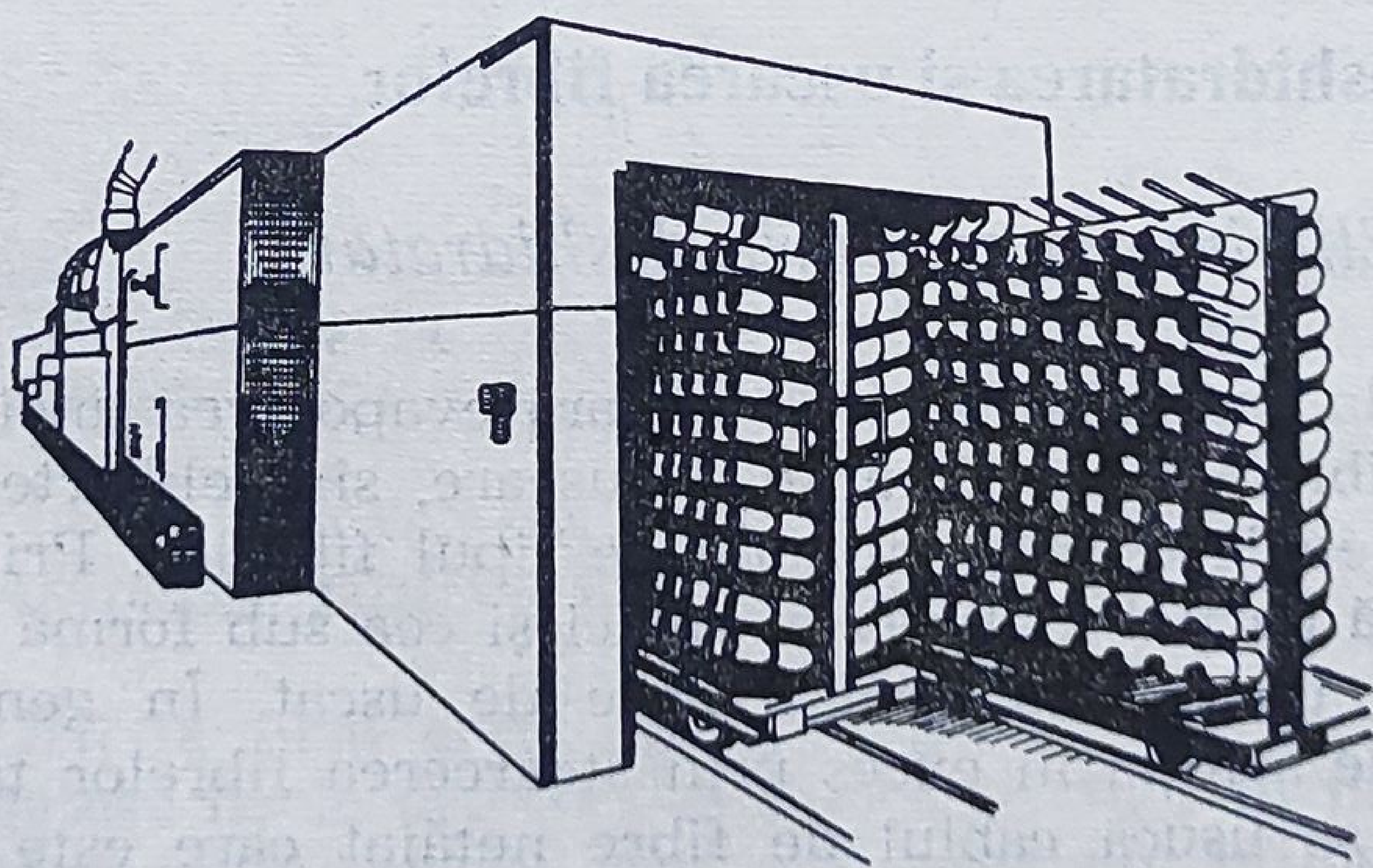


Fig. XII.3. Uscător tunel.

XIII. Particularităţi în filarea şi finisarea celofibrelor

XIII.1. Parametrii viscozei şi ai băii de filare

Caracteristic pentru fabricarea celofibrelor normale este utilizarea unei viscoze cu un raport mic între conţinutul de NaOH şi celuloză obţinută cu o cantitate mai redusă de sulfură de carbon (34—35%) faţă de supercord şi celofibre speciale.

Se fabrică celofibre asemănătoare cu lîna (tip L) sau cu bumbacul (tip B), modificîndu-se corespunzător lungimea fibrei, fineţea şi luciul ei.

Băile de filare utilizate la filarea celofibrelor tip bumbac sau lînă normale nu diferă prea mult ; asigurarea unor parametri de lucru constanţi influenţează pozitiv calitatea produselor finite fabricate.

XIII.2. Modul de tratare

Celofibrele tip lînă sau bumbac se obţin prin tăierea mănunchiului de filamente provenit de la un număr oarecare de filiere, la lungimi asemănătoare bumbacului sau lînei. Atunci cînd cablul era supus întîi operaţiilor de tratare (desulfurare, albire şi avivare) şi apoi scurtare aveam aşa-numita „tratare în cablu“ şi „tăiere neutră“ înaintea uscării.

Procedeul de „tăiere acidă“ sau cu „tratare în puf“ sub formă de pătură se deosebeşte în primul rînd prin aceea că tăierea cablului de fibre se efectuează înaintea operaţiilor de tratare, deci în stare încă acidă.

XIII.2.1. *Tăierea acidă*

Tratarea fibrelor scurte în acest caz se realizează prin dispunerea lor în „pătură“, care este succesiv stropită cu lichidele de tratare respective (tabelul XIII.1).

La maşina de tăiere (fig. XIII.1), cablul este condus în maşină cu ajutorul unui jet de apă. Imediat după tăiere, jetul de apă destramă mănunchiurile de fibre, uşurîndu-se astfel formarea păturii la tratare care trece pe maşina cu lonjeroane [220].

Uscarea se face în bune condiţii pe tamburele cu sită, la care pătura de fibre este suptă pe tambure şi uscată cu ajutorul unui curent de aer cald, care străbate pătura din afară spre interior. Parametrii de lucru la uscarea celofibrelor după acest sistem sînt redaţi în tabelul XIII.2.

TABELUL XIII.1

Parametrii de lucru la maşina de tratare cu lonjeroane

Zona	Operaţia de tratare	Parametrii	Valoarea parametrilor		Observaţii
			Celofibră tip B	Celofibră tip L	
I	Dezacidulare	Temperatura, °C	80–90	80–90	Apă recirculată de la zona a II-a
		Debit, m^3/h	9–10	9–10	
II	Dezacidulare	Temperatura, °C	80–90	80–90	Apă alcalină recirculată de la zona V
		Debit m^3/h	18–20	18–20	
III	Desulfurare	Temperatura, °C	80–90	80–90	Se adaugă pentru menţinerea alcalinităţii soluţie de Hidroxid de sodiu de 45%
		Alcalinitate, g/l (NaOH)	2–3	2–3	
		Na_2S, g/l	max. 2,5	max. 2,5	
IV	Desulfurare	Temperatura, °C	80–90	80–90	Se recirculă cumulat la ambele zone
		Alcalinitate, g/l (NaOH)	2–3	2–3	
		Na_2S, g/l	max. 2,5	max. 2,5	
V	Spălare	Temperatura, °C	35–40	35–40	Apă slab acidă recirculată de la zona a IX-a.
		Debit, m^3/h	18–20	18–20	
VI	Albire	Temperatura, °C	max. 30	max. 30	Se foloseşte ca adaos soluţie de hipoclorit de sodiu (NaOCl) de 70–120 g/l clor activ
		Clor activ, g/l	1–2,5	1–2,5	
		Alcalinitate, g/l	lipsă	lipsă	
		*p*H —	8–9	8–9	
		Debit, m^3/h	18–20	18–20	
VII	Spălare	Temperatura, °C	normală	normală	Se adaugă continuu apă proaspătă în debit de 1–2 m^3/h
		Debit, m^3/h	9–10	9–10	
VIII	Anticlor	Temperatura, °C	normală	normală	Se foloseşte ca adaos H_2SO_4 conc. (98 %)
		Debit, m^3/h	9–10	9–10	
		H_2SO_4, g/l	1–3	1–3	
IX	Spălare	Temperatura, °C	80–90	80–90	Apă recirculată de la zona a X-a
		Debit, m^3/h	18–20	18–20	
X	Spălare	Temperatura, °C	80–90	80–90	Apă proaspătă preîncălzită
		Debit, m^3/h	18–20	18–20	
XI	Avivare	Acizi graşi, g/l	2–3	1,5–2	Recirculare în circuit închis
		*p*H —	7	7	
		Temperatura, °C	40–50	40–50	
		Debit, $m/^3/h$	30–35	30–35	
		Umiditate, %	max. 160	max. 160	

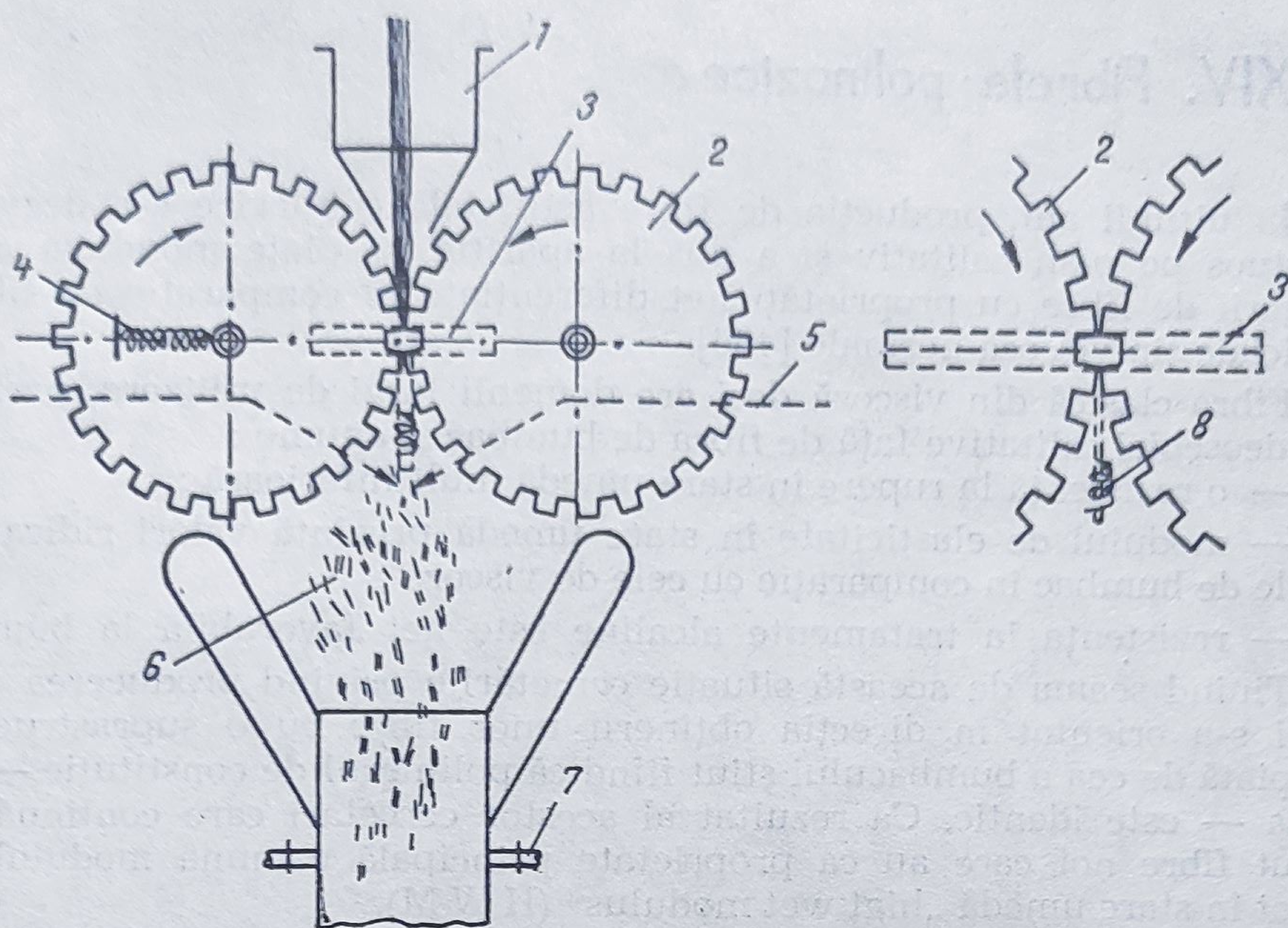


Fig. XIII.1. Mașina pentru tăiere acidă :
1 — pîlnie pentru cablu; *2* — roți divizoare; *3* — cuțit; *4* — resort; *5* — intrare aer comprimat; *6* — pîlnie receptoare a celofibrei tăiate; *7* — lichid de spălare; *8* — sistemul de antrenare a cuțitului.

TABELUL XIII.2

Parametrii de lucru la uscarea celofibrelor în uscătorul cu tambure sită

Zona	Parametrii	Valoarea parametrilor		Observații
		Celofibră tip B	Celofibră tip L	
I	Temperatură, °C	120—135	120—135	Circulația de aer se face în contracurent cu pătura de fibre, la un debit total de circa 650 000 m^3/h
II	Temperatură, °C	110—120	105—115	
III	Temperatură, °C	100—110	95—100	
IV	Temperatură, °C	40—45	40—45	
Condiționare	Umiditatea relativă aer, %	În concordanță cu umiditatea finală a fibrei		
Ieșire uscător	Umiditatea celofibrei, %	10—12	10—13	

Partea finală a fiecărei linii tehnologice de obținere a celofibrelor o constituie presa de ambalat în baloturi, utilaj care a fost perfecționat continuu pentru mărirea productivității și ușurarea muncii fizice la această operație.

XIV. Fibrele polinozice

În ultimii ani, producţia de fibre artificiale celulozice s-a dezvoltat impetuos pe plan calitativ şi a dus la apariţia pe piaţa mondială a noi categorii de fibre cu proprietăţi net diferenţiate în comparaţie cu fibrele artificiale tip viscoză normale [466].

Fibra clasică din viscoză deşi are domenii largi de utilizare, prezintă încă deosebiri calitative faţă de fibra de bumbac şi anume :

— o rezistenţă la rupere în stare umedă mult inferioară ;

— modulul de elasticitate în stare umedă prezintă valori ridicate la fibrele de bumbac în comparaţie cu cele de viscoză ;

— rezistenţa la tratamente alcaline este net favorabilă la bumbac.

Ţinînd seama de această situaţie cercetările privind producerea celofibrei s-a orientat în direcţia obţinerii unor fibre cu o suprastructură apropiată de cea a bumbacului ştiut fiind că polimerul de constituţie — celuloza — este identic. Ca rezultat al acestor cercetări care continuă, au apărut fibre noi care au ca proprietate principală comună modulul lor ridicat în stare umedă „higt wet modulus" (H W M).

Din această clasă de fibre fac parte şi fibrele polinozice, denumirea lor provenind de la cuvintele franceze „polimer non sinthétique" sau polimerul unei oze (glucoză).

Porind de la analiza comportării diferenţiate a fibrelor de viscoză faţă de cele de bumbac, s-a ajuns la concluzia că aceasta se datoreşte diferenţei de structură dintre respectivele fibre.

Fibrele de viscoză spre deosebire de fibrele de bumbac nu prezintă o structură fibrilară, omogenă, ci una neomogenă cu un număr scăzut de zone orientate. Însăşi dimensiunea acestor zone este mult mai redusă la viscoză în comparaţie cu bumbacul. Crearea la fibrele artificiale a unei structuri moleculare asemănătoare cu cea a bumbacului presupune o judicioasă alegere a materiei prime şi a parametrilor tehnologici de fabricaţie a acestora.

Dintre celulozele posibile a fi utilizate în fabricarea fibrelor polinozice s-au ales celulozele care prezintă un grad mediu de polimerizare ridicat şi o deosebită uniformitate în ceea ce priveşte lungimea lanţului macromolecular [467]).

Se cunoaşte că obţinerea fibrelor artificiale presupune lucrul cu celuloză în soluţii şi deci, creşterea G.M.P. conduce la creşterea rapidă a viscozităţii acestor soluţii ceea ce din punct de vedere tehnologic înseamnă imposibilitate de utilizare. Există deci un grad de polimerizare optim care este necesar să-l prezinte celuloza introdusă în fabricaţie, ştiut fiind că în procesul de fabricaţie (clasic) se înregistrează pierderi în valoarea acestui parametru de 70—75% [468].

Uniformitatea lungimii lanțului macromolecular favorizează desfășurarea procesului de lucru, aceasta fiind o condiție primordială în obținerea fibrelor artificiale cu caracteristici îmbunătățite [469].

Analizîndu-se diferite metode de fabricație a celulozei sub acest aspect s-a constatat că metoda sulfat cu prehidroliză acidă, prehidroliza acidă avînd drept scop eliminarea pentozanelor este cea mai corespunzătoare. Albirea celulozei este recomandabil să se facă cu bioxid de clor care nu duce la scăderi importante ale G.M.P. [470].

Pentru producerea fibrelor polinozice cu o suprastructură cît mai apropiată de cea a bumbacului se impune păstrarea pe cît mai mult posibil a edificiului cristalin pe care îl prezintă celuloza inițială și de a împiedica degradarea acestuia prin xantogenare sau la dizolvarea xantogenatului.

Fibrele de viscoză clasică, așa cum s-a arătat anterior, sînt filate în băi concentrate de H_2SO_4 și Na_2SO_4 ceea ce provoacă o descompunere brutală a xantogenatului.

Viscoza clasică prezintă o structură neomogenă asimetrică, gradul de aranjare moleculară fiind mai ridicat la capetele fibrei față de interiorul acesteia, zona interioară prezintă un procentaj ridicat de regiuni de cea mai scăzută densitate. În scopul evitării unei astfel de structuri și a creării unei fibre cu o pondere ridicată de regiuni cristaline, Lilienfield a propus în 1925 o metodă specială de fabricare a viscozei care constă în filarea viscozei nematurate într-o baie puternic acidă (circa 65% H_2SO_4) fără $ZnSO_4$ la o temperatură scăzută. Datorită concentrației mari în acid nu are loc numai descompunerea xantogenatului ci în același timp fibra regenerată se plastifiază și devine foarte etirabilă în primul rînd prin formarea esterului sulfuric al celulozei și apoi prin acțiunea de gonflare a acidului. După o etirare intensivă, printr-o relaxare controlată într-o baie de sulfat de sodiu și acid sulfuric și îndepărtarea acidului prin operații de spălare, s-au obținut fibre care în stare umedă posedau o foarte mare rezistență și o alungire mică [471]. Fibrele formate prin metoda Lilienfield erau rigide și prezentau o slabă rezistență la abraziune, datorită faptului că deși ele prezentau zone cristaline mult mai numeroase, acestea erau de dimensiuni mici. Totuși metoda a stat la baza elaborării proceselor de fabricație pentru fibrele polinozice, din practicarea ei trăgîndu-se unele concluzii extrem de importante.

Regenerarea celulozei trebuie să se facă în băi de coagulare cu un conținut redus de acid și săruri, cu o viteză redusă, etirarea filamentului în stare plastică se va face puternic însă progresiv [472]. Obținerea unei structuri compacte, care să permită stabilirea unui număr sporit de legături intermoleculare este favorizată de diminuarea umflării gelului de xantogenat în baia de filare. Diminuarea umflării se poate obține prin adăugarea în baia de coagulare a unor săruri de tip $MnSO_4$, $FeSO_4$. Acești modificatori încetinesc reacția la interfața filament-baie și permit măsurarea chiar a vitezei de neutralizare a xantogenatului.

Metoda de filare și deci de obținere a fibrelor polinozice a fost pusă la punct în 1943 de Tachikawa și ea constă în principiu din următoarele : filarea se face în băi fără $ZnSO_4$ cu un conținut redus de Na_2SO_4 și H_2SO_4 la temperatură joasă. Filamentul gel format în această baie slab coagulat va fi puternic etirat într-o a doua baie (concentrație slabă în acid) ținută la o temperatură joasă prin aceasta mărindu-și gradul de orientare.

În încheiere și separat de operația de coagulare și etirare, se tratează fibrele într-o baie acidă fierbinte.

Se lucrează după cum am mai menționat cu viscoza cu un înalt G.M.P. și cu viscozități ridicate. Producerea și manipularea unor asemenea viscoze nu se poate efectua de obicei cu instalațiile obișnuite, solicitînd mari investiții pentru exhaustare și filtre.

Pe marginea procedeului lui Tachikawa au apărut numeroase variante, în care în genere s-a variat compoziția băilor de filare menținîndu-se principiul de a se lucra cu viteze mici de filare și cu viteze mari de depănare (etirare puternică peste 100%). Literatura de specialitate [473] enumeră cîteva rețete uzuale ale băilor de filare pentru producerea fibrelor polinozice dintre care amintim :

— baie fără săruri de zinc, cu concentrație foarte redusă de acid, la temperatură scăzută ;

— baie cu un conținut de acid sulfuric de asemenea scăzut (15—30 g/l), cu un conținut de sulfat de sodiu de aproximativ 40—80 g/l și cu cantități mici de sulfat de zinc (0,2—0,5 g/l). În cazul utilizării unor asemenea băi duzele de filare de 60—70 microni permit dezvoltarea unei viteze de depănare de 15—20 m/min și un efect de etirare de 100 pînă la 300% ;

— baia de filare cu un conținut ceva mai ridicat în acid și electrolit (60—80 g/l H_2SO_4 și 120—140 g/l Na_2SO_4) în care se mai adaugă 1% formol. În acest caz se obține probabil o combinație a formaldehidei cu xantogenatul de celuloză, iar gelul format devine stabil și extrem de etirabil.

Schematizate, particularitățile procesului tehnologic de fabricare a fibrelor polinozice sînt prezentate comparativ cu viscoza în tabelul XIV.1 [474].

TABELUL XIV.1

Particularități în procesul de fabricație a fibrelor polinozice față de cel al viscozei clasice

Operația	Tipul fibrei	
	viscoză clasică	polinozică
Defibrarea	pînă la G.M.P. 280—300	G.M.P. 900
Xantogenarea	conținut mic de CS_2	conținut mare de CS_2
Maturația	durată lungă	foarte scurtă
Viteza de filare	circa 60 m/min	15—20 m/min
Baia de coagulare H_2SO_4	100—140 g/l	30 g/l

Plecînd de la aceste considerații de bază, numeroase firme au trecut la fabricarea noilor fibre artificiale celulozice — *fibrele polinozice.* Astfel au apărut pe piața mondială numeroase mărci de fibre polinozice cum ar fi : Polyno, Hipolan, Tufcel, (Japonia), Koplan (Italia), Medifil B 8 (Franța), Z 54 (Belgia), Zantrel, Tiher 40, Avril, (S.U.A.).

Primele încercări au dovedit că noile fibre polinozice posedă proprietăți net superioare fibrelor de viscoză clasică, apropiindu-se mult (în cazul anumitor parametri) de fibrele de bumbac.

Ca aspect, noile fibre se deosebesc de cele de viscoză clasică, secțiunea lor transversală fiind rotundă sau ovală spre deosebire de secțiunea fibrei clasice care este neregulată (crenelată) după cum se poate constata și din fig. XIV.1.

Fibrele polinozice se caracterizează de asemenea prin prezența a numeroase vacuole, prin tușeul și luciul lor plăcut asemănător bumbacului mercerizat (Medifil B 8, Vincel etc.).

Caracteristicile fizico-mecanice ale noilor fibre se deosebesc mult de cele pe care le prezintă viscoza clasică, la rîndul lor între ele fibrele polinozice prezintă valori ai parametrilor mecanici mult diferențiați.

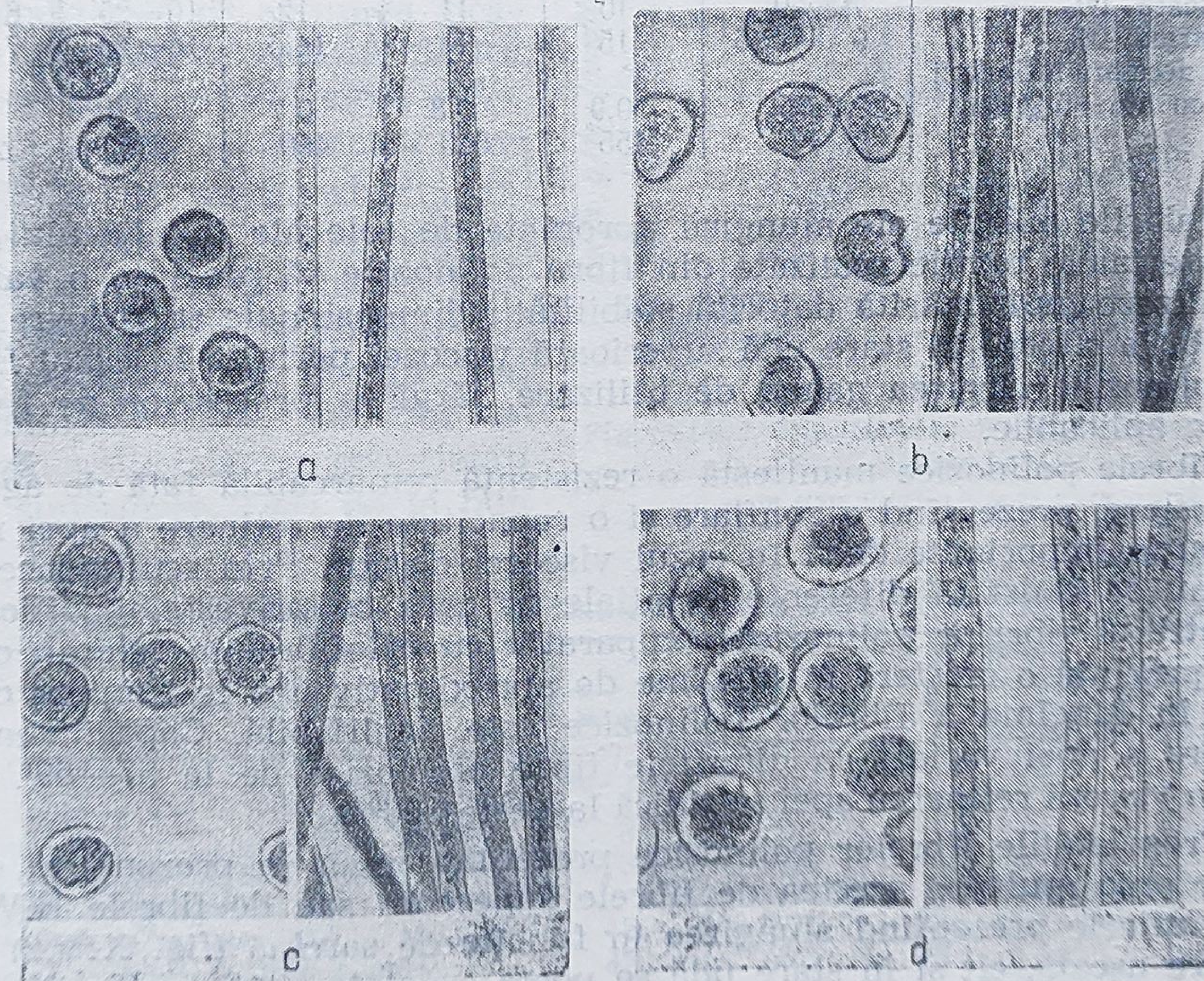


Fig. XIV.1. Secțiuni longitudinale și transversale la diferite fibre polinozice :
a — Z 54; *b* — Vinicel; *c* — Tufcil; *d* — Hipolan (mărire 2 000 ×).

Literatura de specialitate face analize comparative ale valorilor diferiţilor parametri ai bumbacului, viscozei şi polinozicelor, subliniind situaţia ultimelor fibre în imediata apropiere a bumbacului prin proprietăţile pe care le au [475].

În tabelul XIV.2. sînt prezentate o serie de date caracteristice în acest sens.

TABELUL XIV.2

Proprietăţile unor fibre textile (artificiale şi naturale)

Parametrul analizat	Valoarea parametrilor					
	Fibre polinozice				Viscoză clasică	Bumbac
	Sc 28	z_{54}	Tufcel	Airon		
Lungime de rupere, km						
— stare uscată	30,6—34,2	32	34,2	43,2	16—23	28—40
— stare umedă	21,6—25,2	24	24,1	31,5	8—14	18—48
Rezistenţa relativă în stare umedă.	70—74	75	70	73	40—60	100—120
Alungirea la rupere în stare						
— uscată 1%	7,5—9	10	11	12	16—25	6—10
— umedă 1%	9 —12,5	15	13	14,5	18—29	7—11
Sarcina necesară întinderii fibrei cu 5%—5 g/den	0,85	0,9	0,8	0,7	0,2	0,8
G.M.P.	—	455	590	450	330	2900

Valorile scăzute ale alungirii apropiate de cele ale bumbacului face ca materialele textile realizate din fibre polinozice să prezinte o valoare de utilizare mult mărită datorită stabilităţii dimensionale superioare. Rezistenţa la rupere în stare udă superioară viscozei permite în cazul fibrelor polinozice lărgirea gamei de utilizare, lărgirea proceselor de finisaj chimic aplicabile.

Fibrele polinozice manifestă o rezistenţă remarcabilă faţă de agenţii de umflare, prezentînd o gonflare şi o capacitate de reţinere a apei mult mai puţin importante decît în cazul viscozei clasice. Prin scufundarea în apă, nu se constată diferenţe esenţiale în ceea ce priveşte modificarea diametrului fibrelor polinozice comparativ cu celofibra, în schimb celofibra prezintă o creştere în lungime de aproximativ 5% în timp ce creşterea în lungime a fibrelor polinozice este neglijabilă. Capacitatea de reţinere a apei variază la diferitele fibre polinozice de la 57—69% pe cînd la viscoză reţinerea apei se ridică la peste 100%.

Proprietăţile fibrelor polinozice prezentate pînă în prezent nu deosebesc prea mult pe acestea de fibrele supercord sau de fibrele H.W.M. Din graficele prezentînd alungirea în funcţie de sarcină (fig. XIV.2) atît în stare uscată, cît şi în stare udă se poate constata situarea fibrelor supercord şi H.W.M. în „zona bumbacului“ la partea sa superioară [476].

Deosebirea esenţială dintre fibrele polinozice şi supercord şi fibrele H.W.M. constă în faptul că în timp ce prin tratarea cu soluţii concentrate

de hidroxid de sodiu a filamentelor de supercorduri, sarcina de rupere a acestora scade în proporție foarte mare, sarcina de rupere se menține neschimbată la fibrele polinozice. În acest sens sînt elocvente datele prezentate la Conferința internațională de fibre chimice de la Dornbirn — Austria — 1964 de Herbach, date sintetizate în tabelul XIV.3 [477].

Stabilitatea fibrelor polinozice în soluții alcaline poate fi evidențiată și prin variația dimensiunilor secțiunilor transversale. Fig. XIV.3 arată că suprafața secțiunii transversale a fibrelor polinozice nu este practic modificată de acțiunea alcaliilor, pe cînd la viscoza clasică ea este mult mărită circa 30%.

Datorită comportării lor excelente în mediu alcalin, fibrele polinozice pot fi supuse operației de mercerizare. Plecînd deci de la anumite principii cercetările au dus în final la obținerea unor fibre din celuloză artificială cu proprietăți noi, superioare. Deși de la bun

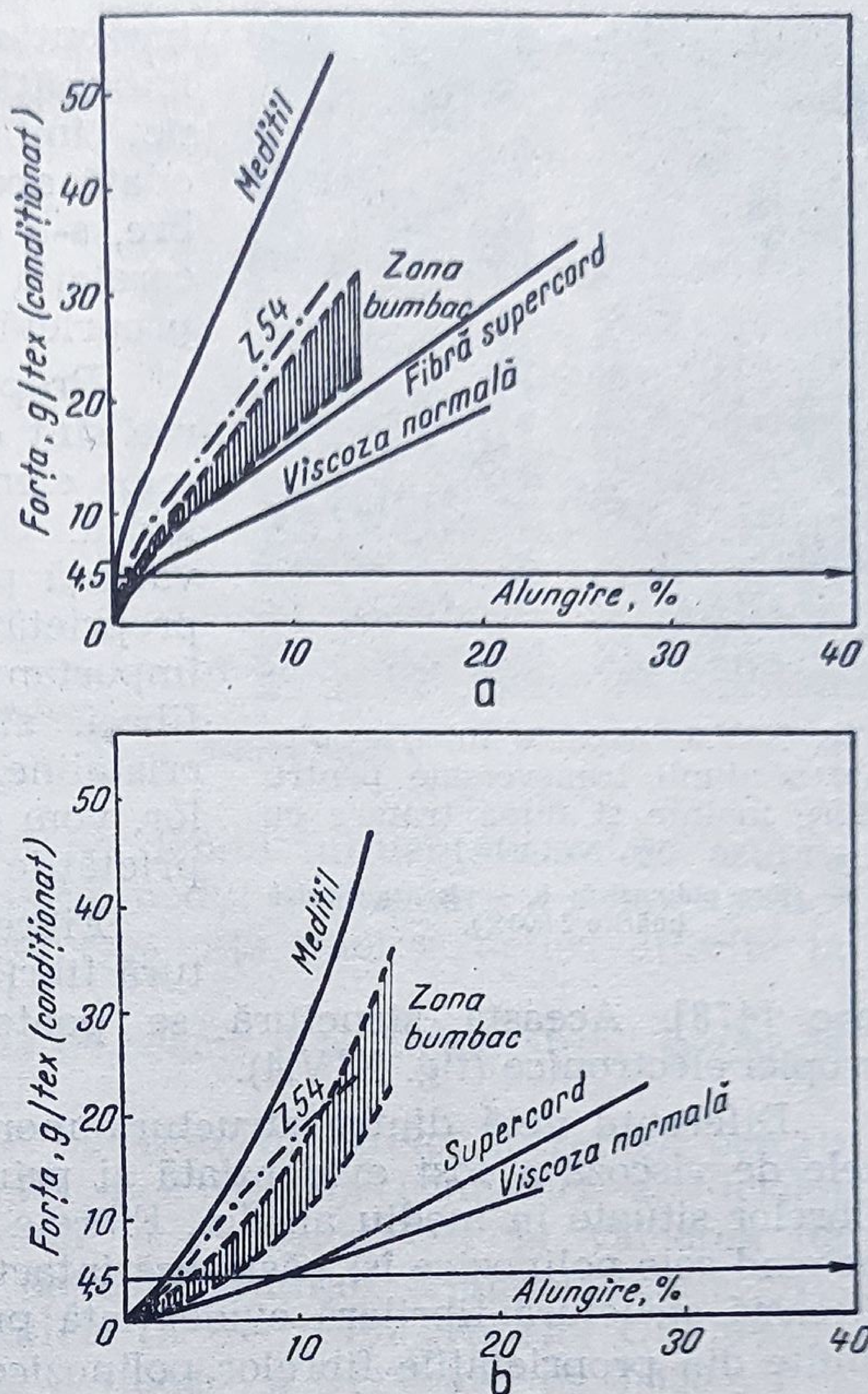


Fig. XIV.2. Diagramele forță alungire pentru unele fibre textile :
a — în stare uscată; *b* — în stare umedă.

TABELUL XIV.3

Unele caracteristici ale fibrelor textile înainte și după tratarea alcalină [11]

Caracteristici	Tipul de fibre				
	Bumbac	Polinozice	H.W.M.	Celofibră normală	Super cord
Rezistența la tratamente umede, g/den					
— înainte de tratare cu 5 % NaOH	3,8	5	3,2	1.5	2,8
— după tratare cu 5 % NaOH	3,2	4,9	1,8	1	1,1
Umflarea în greutate					
— înainte de tratare cu 5 % NaOH	45	54	62	85	69
— după tratarea cu 5 % NaOH	45	55	92	110	93
Alungirea la umed la o sarcină de 0,5 g/den					
— înainte de tratare cu 5 % NaOH	4	1,9	3,6	9	10
— după tratare cu 5 % NaOH	4	2,3	13	16	28,5
Solubilitatea în NaOH de 10% la 20 °C %	2	9	42	51	52

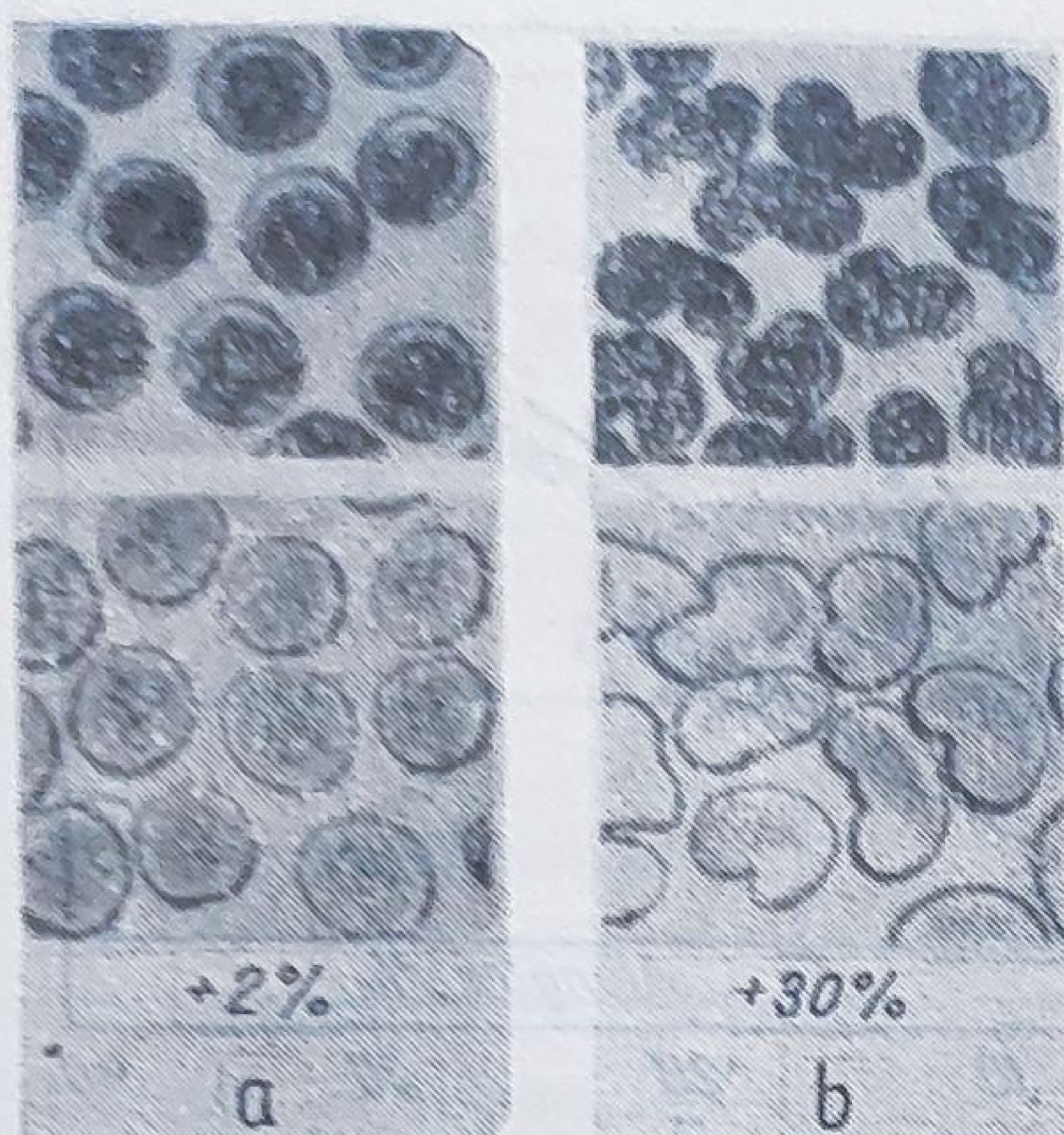


Fig. XIV.3. Aspecte microscopice ale secţiunii transversale pentru fibre înainte şi după tratare cu 5% NaOH :
a — fibra polinozică; *b* — viscoza clasică (mărire 2 000×).

început s-a plecat de la ideea că numai îmbunătăţirea structurii fibrelor artificiale pot îmbunătăţi şi proprietăţile acestora, odată apărute pe piaţa mondială noile fibre, s-a căutat a se stabili în mod precis corelaţia care există între structura lor şi proprietăţile sus prezentate.

Proprietăţile mecanice, inclusiv umflarea sînt dependente de structura particulelor elementare care compun fibra celulozică. Se ştie că numai legăturile de valenţă primare şi secundare nu definesc proprietăţile unei fibre ci un deosebit de important rol îl joacă şi suprastructura fibrei, studiind din proporţia regiunilor cristaline, forma volumului şi distribuţia lor, vom reuşi să explicăm multe din proprietăţile noilor fibre.

Fibrele polinozice prezintă o structură fibrilară asemănătoare fibrei de bumbac [478]. Această structură se poate evidenţia cu ajutorul microscopiei electronice (fig. XIV.4).

Diferenţa netă dintre structura morfologică a fibrelor polinozice şi cele de viscoză a fost evidenţiată şi prin acţiunea ultrasunetelor asupra fibrelor situate în mediu alcalin. Fibrele de viscoză sînt complet distruse pe cînd cele polinozice îşi păstrează intactă structura fibrilară (fig. XIV.5). Această structură fibrilară evidenţiată prin metodele menţionate explică multe din proprietăţile fibrelor polinozice cum ar fi tuşeul plăcut, rezistenţa la tracţiune ridicată, supleţea şi capacitatea redusă de umflare (comparativ cu viscoza). Deşi diferitele teorii privind structura fibrilară

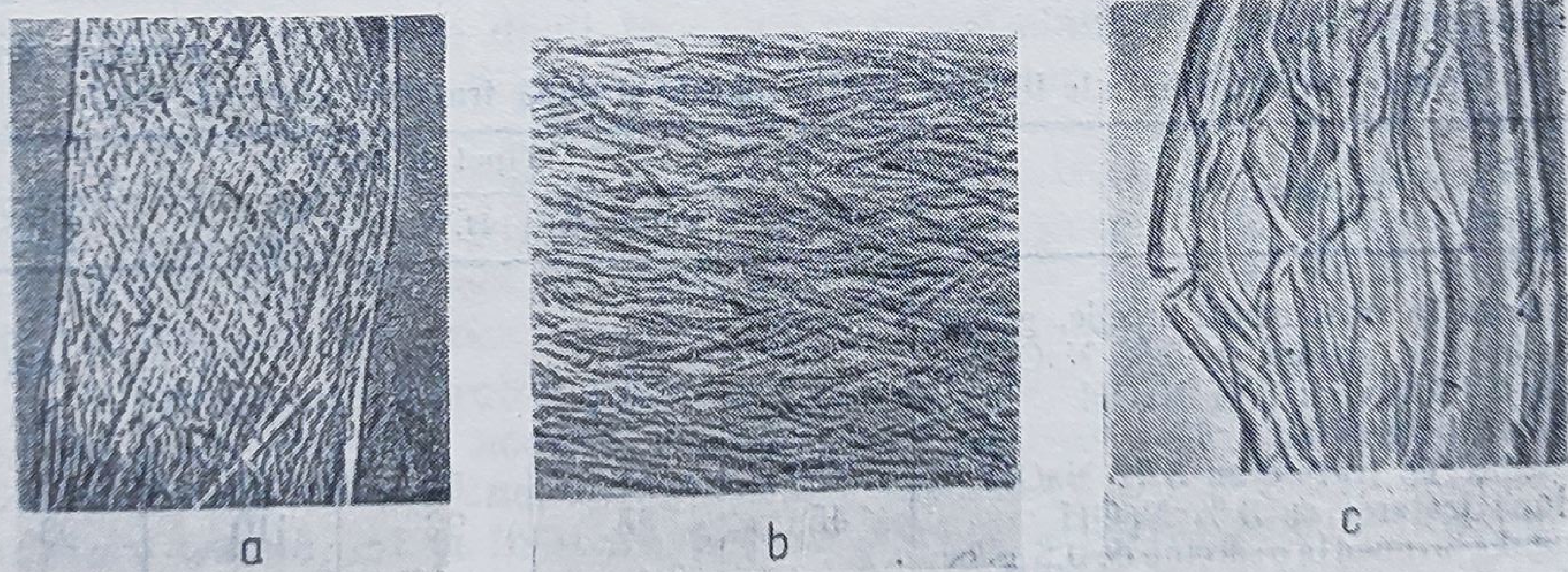


Fig. XIV.4. Imaginea structurii unor fibre textile :
a — bumbac; *b* — polinozică; *c* — viscoză (mărirea 2 000×).

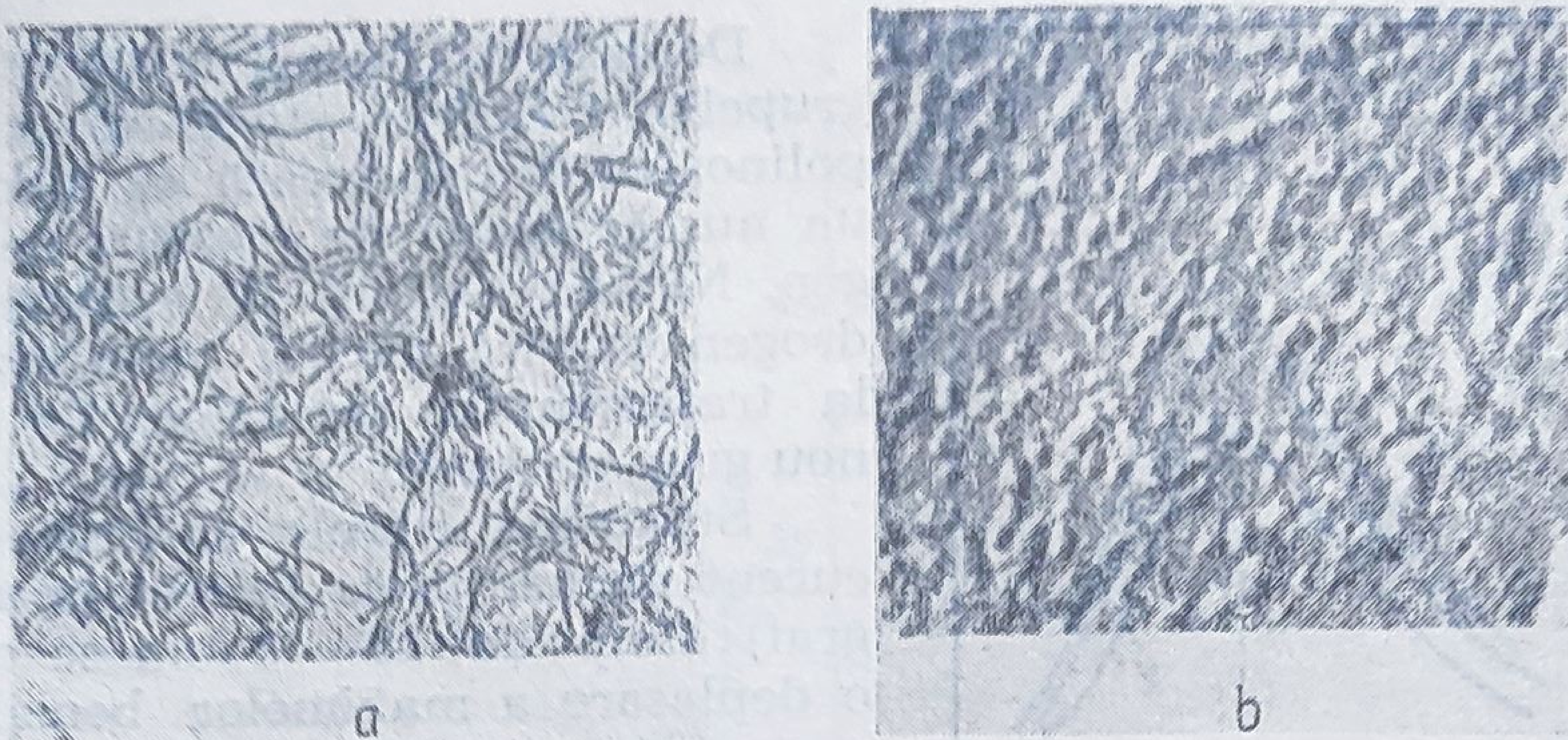


Fig. XIV.5. Fibre artificiale supuse tratamentului alcalin și ultrasunetelor :
a — fibra polinozică; *b* — viscoză (mărirea 2 000×).

a fibrelor celulozice nu au edificat pe deplin influența acesteia asupra parametrilor fizico-mecanici, sau însuși modul de formare a acestei structuri fibrilare, ele evidențiază totuși existența unei structuri diferite la bumbac față de viscoza clasică [479].

În această direcție o contribuție de seamă o au unele studii spectrale efectuate de către diferiți cercetători.

Se cunoaște că spectrul obținut cu ajutorul razelor infraroșii pentru o structură amorf-cristalină (caracteristică fibrelor celulozice artificiale) arată banda vibrațiilor fundamentale a grupelor OH la valoarea de 3 400 cm^{-1} pe scara frecvenței, iar banda vibrațiilor fundamentale a grupelor CH la 2 900 cm^{-1} [480]. Subliniem că frecvența grupelor OH neasociate (cazul alcoolilor) se situează la o valoare a frecvenței de 3 650 cm^{-1}.

Energia de interacțiune a legăturilor de hidrogen este direct legată (printr-un raport de proporționalitate) de deplasare în scara frecventă a benzii caracteristice grupelor OH asociate [481].

P. Bouriot plecînd de la aceste considerații de ordin general, a studiat structura unor fibre polinozice cu ajutorul razelor infraroșii și a ajuns la unele concluzii deosebit de importante [482].

Din spectrul fibrelor polinozice și a viscozei clasice, autorul trage concluzia că primul tip de fibre se caracterizează printr-o energie medie a legăturilor de hidrogen superioară viscozei. Frecvența vibrațiilor grupelor OH prezintă următoarele maxime : 3 394 cm^{-1} viscoză clasică ; 3 389 cm^{-1} polinozică Medifil B 8 și 3 374 cm^{-1} polinozică Z 54 (fig. XIV.6). Menționăm că fibra polinozică Medifil B 8 se apropie prin caracteristicile sale de fibrele H.W.M.

Din analiza spectrelor se constată deci că față de 3 650 cm^{-1}, valoarea corespunzătoare grupelor OH libere, fibrele artificiale prezintă o puternică deplasare a maximelor spre valori corespunzătoare grupelor OH asociate, deplasare care este mai accentuată la fibrele polinozice.

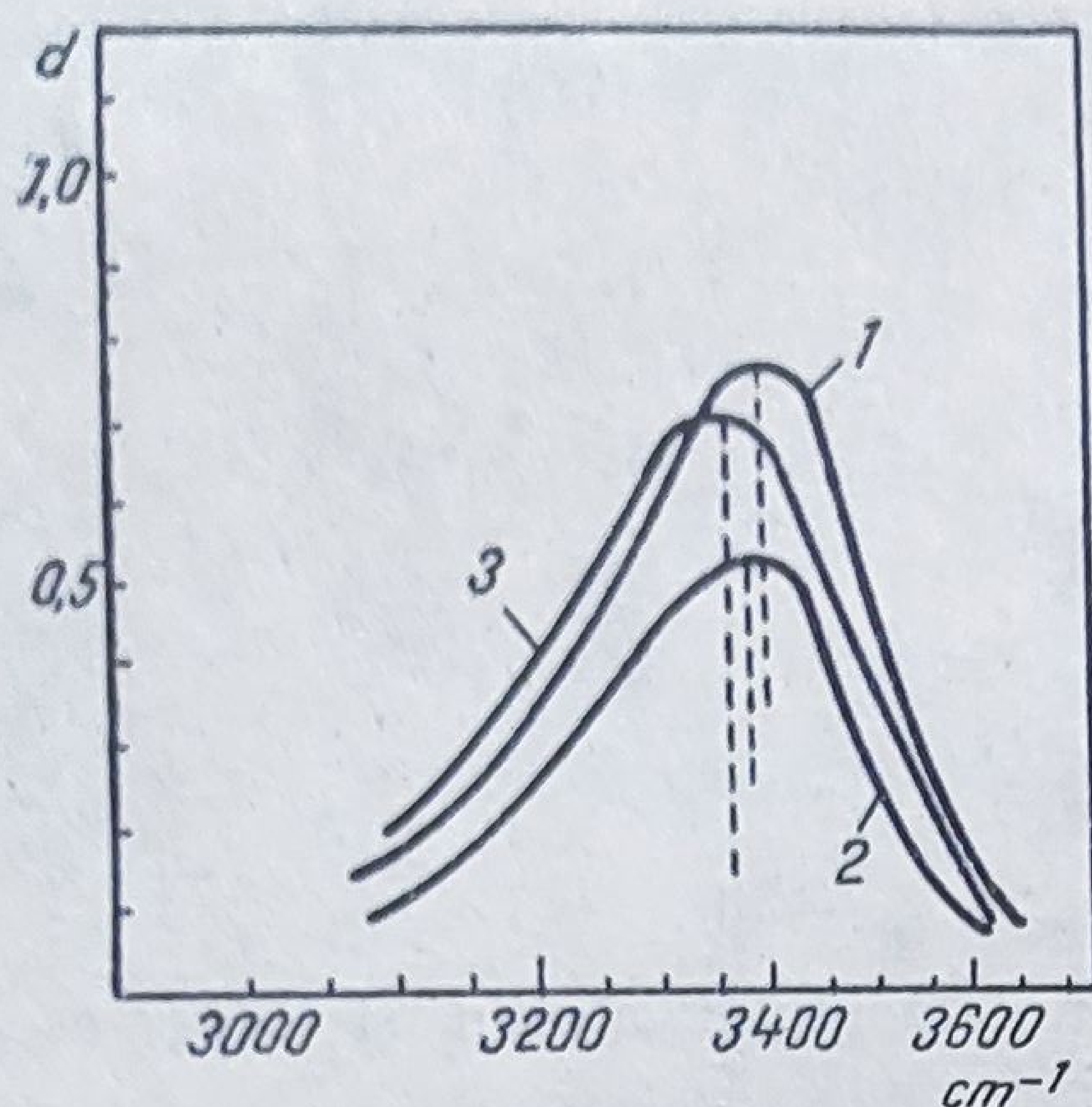


Fig. XIV.6. Spectre cu raze X : 1 — viscoză clasică; 2 — Medifil B 8; 3 — Z 54.

Deplasarea benzilor caracteristice grupelor OH mai puternică la fibrele polinozice demonstrează că acestea au un număr sporit de legături de hidrogen. Numărul sporit de legături de hidrogen explică parţial buna rezistenţă la tratamentele mecanice ale acestui nou grup de fibre.

Supunînd fibrele analizate la un curent de aer uscat (direct la spectrograf) timp de 10—15 min se constată o deplasare a maximelor benzilor caracteristice grupelor OH spre valori mai mari ale frecvenţei. Deplasarea este mai puternică în cazul viscozei. Această deplasare în direcţia înaltei frecvenţe este interpretată prin ruperea la uscare a legăturilor de hidrogen existente între moleculele de apă şi diferite grupe OH ale celulozei. Fibrele polinozice prezentînd în cazul uscării cu aer cald o deplasare minimă a maximului caracteristic grupelor OH (în comparaţie cu viscoza clasică) dovedesc o structură mai compactă şi mai puţin accesibilă vaporilor de apă.

Cu ajutorul spectrelor de raze infraroşii poate fi studiat de asemenea gradul de orientare a macromoleculelor în raport cu axa fibrei [483].

Dacă se examinează variaţia intensităţii benzii CH (la 2 900 cm^{-1}) în timp ce variem direcţia planului de polarizare, se constată că pentru fibrele de viscoză clasică ca şi pentru fibrele polinozice, $d\,CH \perp > d\,CH \,//$ $d\,CH \perp$ şi $d\,CH\,//$ fiind densităţile optice observate în timp ce fasciculul infraroşu este polarizat perpendicular şi paralel cu axa fibrei ; raportul dicroic definit prin relaţia de alături : $r = \frac{d\,CH \perp}{d\,CH\,//}$ furnizează o măsură a gradului de orientare a lanţurilor macromoleculare. Cu cît raportul dicroic este mai mare, cu atît gradul de orientare este mai mare. În cazul nostru gradul de orientare creşte în ordinea viscoză clasică ($r=1,13$), polinozic Z 54 ($r=1,33$), polinozic B 8 ($r=1,53$).

În concluzie, putem afirma că studiul în infraroşu permite a se constata existenţa unor legături de hidrogen mai puternice în cazul fibrelor polinozice, a unei orientări superioare a lanţurilor macromoleculare.

Aceste proprietăţi ale fibrelor polinozice se explică în primul rînd prin calitatea superioară a celulozei din care sînt fabricate noile fibre, iar în al doilea rînd prin însuşi modul de fabricaţie.

Însăşi filarea în băi cu un conţinut relativ scăzut de acid şi etirarea fibrelor în stare plastică permite stabilirea unei legături multiple de hidrogen, o orientare mai accentuată a lanţurilor macromoleculare.

Rezistenţa faţă de agenţii de umflare a fibrelor polinozice a fost studiată de I. Chabert şi I. Dimunschi, care au stabilit curbele de absorbţie

a acestor fibre și au ajuns la concluzia că în comparație cu fibrele de viscoză, fibrele polinozice au o capacitate de sorbție a vaporilor de apă mult mai mică [484].

Din fig. XIV.7 se poate constata tendința la fibrele polinozice de a prezenta izoterme de absorbție cu aliură apropiată de izoterma de absorbție a bumbacului. Aceiași autori au stabilit cantitatea de apă din fibră (apa capilară) și cantitatea de apă puternic legată de lanțurile macromoleculare de celuloză, precum și volumul capilarelor.

Capacitatea de absorbție a apei mai scăzută la fibrele polinozice în comparație cu viscoza, constituie un argument în plus în favoarea unei structuri compacte, și a existenței unor legături intermoleculare mult mai puternice.

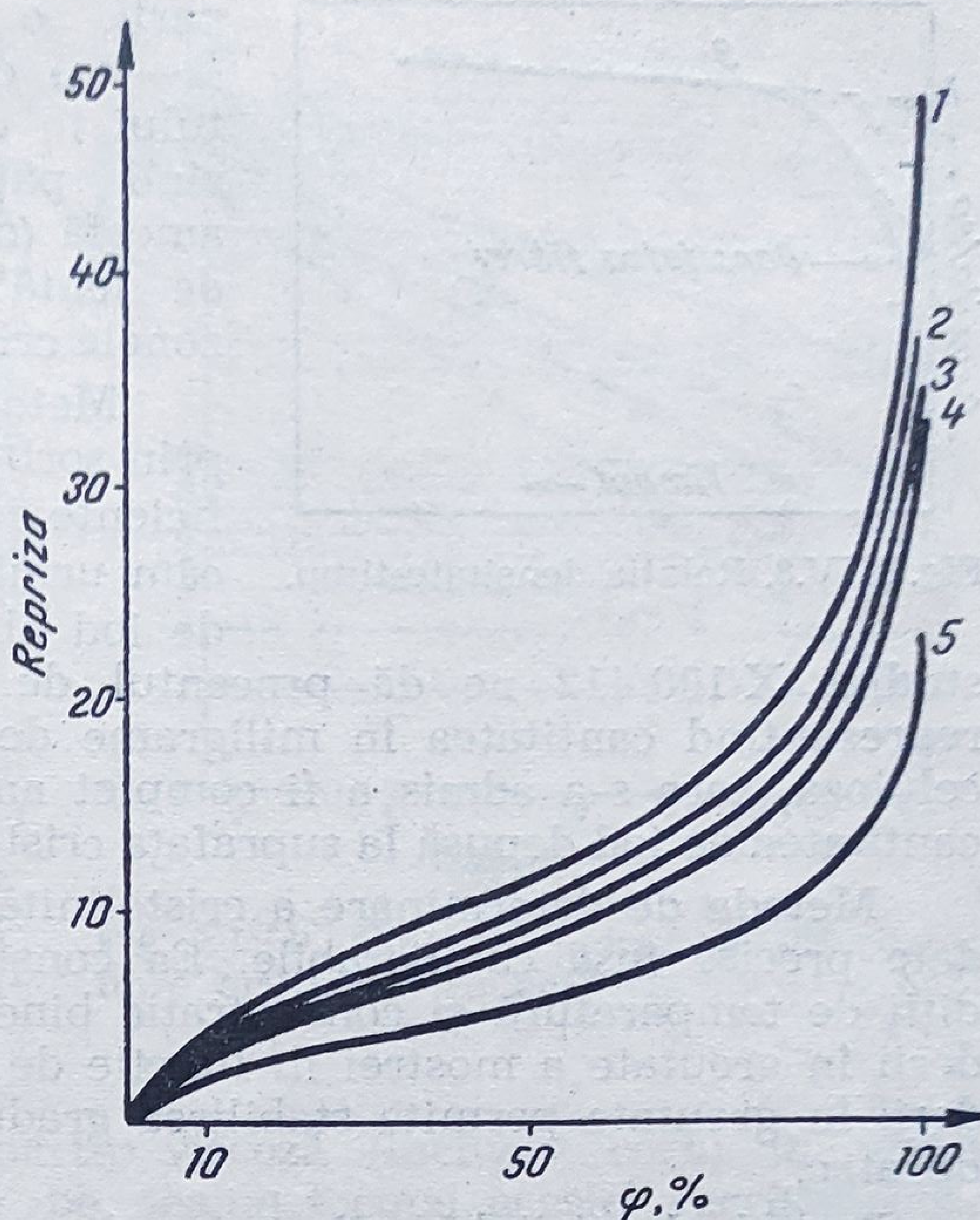


Fig. XIV.7. Izoterme de absorbție: 1 — viscoze clasice; 2 — Z 54; 3 — Medifil B 8; 4 — bumbac mercerizat; 5 — bumbac fiert.

Structura omogenă și compactă a fibrelor polinozice a fost evidențiată și de către N. Ivanov și Schneider prin metoda vopsirii diferențiate [485].

Mănunchiuri de fibre polinozice au fost supuse vopsirii cu un colorant direct, măsurîndu-se apoi frontul de pătrundere a colorantului. Se poate calcula coeficientul mediu al pătrunderii $K = \frac{P}{\sqrt{t}}$ și se pot obține deci date privind compactitatea fibrei, P fiind penetrația în funcție de durata vopsirii, iar t fiind timpul.

Un studiu deosebit de interesant asupra structurii fibrelor polinozice a fost efectuat de către Institutul de Cercetări Textile Franceze, studiu consacrat zonelor cristaline ale fibrelor polinozice, naturii acestor zone, gradului de cristalinitate [486].

În studiu, s-a apelat pentru determinarea cristalinității la metode fizico-chimice, cum ar fi: determinarea densității, sorbția de iod sau hidroliza acidă.

Deși determinarea cristalinității prin măsurarea densității fibrelor (imersia într-un solvent) a suscitat discuții contradictorii, se pare că există un punct de vedere just și anume: relația densitate-timp de imersie se caracterizează printr-o curbă care se poate descompune în trei

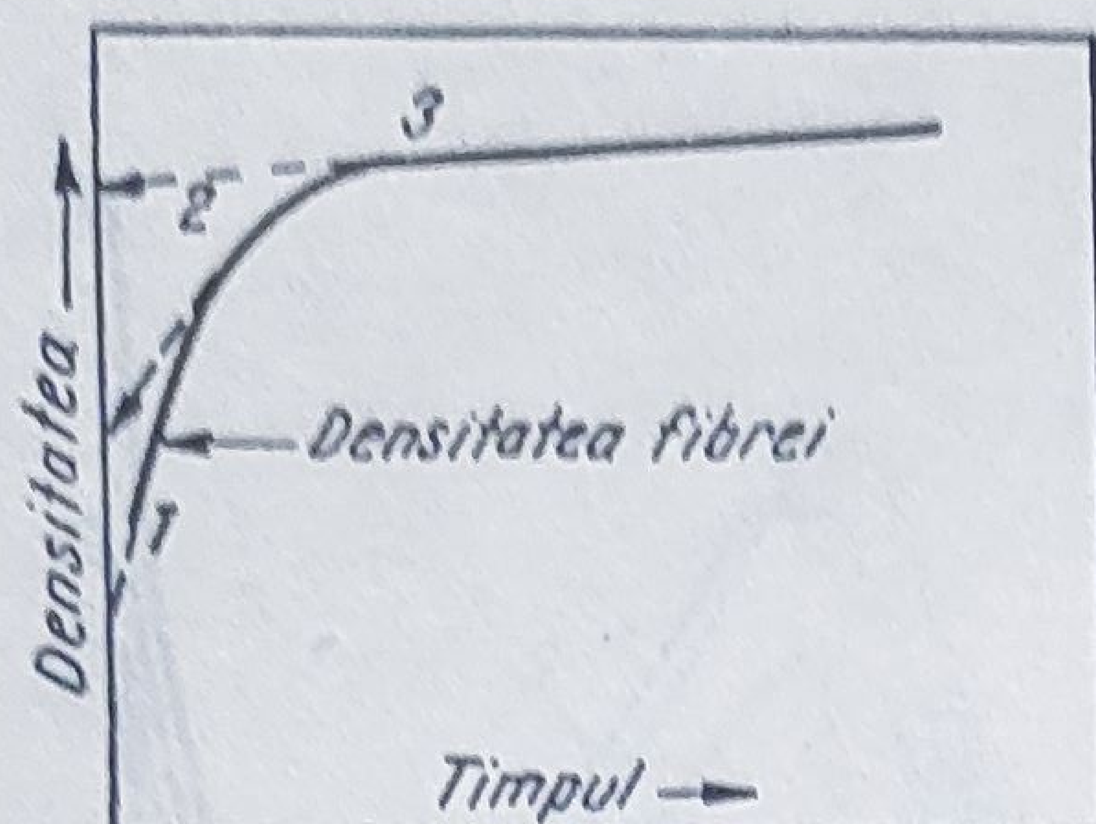


Fig. XIV.8. Relaţia densitate-timp.

părţi, o creştere puternică la început (2—3 s) corespunzînd pătrunderii solventului în capilare, a doua parte corespunzînd pătrunderii solventului în zona amorfă (durează două ore), a treia extrem de lentă corespunzătoare pătrunderii în zonele cristaline (fig. XIV.8).

Metoda determinării cristalinităţii prin sorbţia de iod deşi prezintă unele deficienţe este mai uşor practicabilă. Remarcăm următoarele : numărul de miligrame de iod absorbite de către 1 g de celuloză studiat X 100/412 ne dă procentul de materie accesibilă (amorfă), 412 reprezentînd cantitatea în miligrame de iod absorbită de 1 g de metilceluloză, care s-a admis a fi complet amorfă. Metoda face abstracţie de cantitatea de iod depusă la suprafaţa cristalelor.

Metoda de determinare a cristalinităţii prin hidroliza acidă nu oferă date precise însă comparabile. Ea constă în atacarea celulozei în condiţii de temperatură şi concentraţie bine determinate şi măsurarea pierderii în greutate a mostrei în funcţie de durata reacţiei. Măsurarea pierderii în greutate permite stabilirea gradului de cristalinitate şi a vitezei de atac.

Studiul cineticii hidrolizei dovedeşte existenţa a două reacţii simultane, una extrem de rapidă asupra zonelor amorfe şi una mult mai înceată asupra regiunilor cristaline. Se admite că ambele reacţii sînt de ordinul I şi atunci greutatea reziduului r în timp, se exprimă prin relaţia :

$$r=c+a=c_0^{-Kc\cdot t}+a_0^{-Ka\cdot t} \qquad \text{(XIV.1)}$$

unde :

c este concentraţia în materie cristalină neatacată în timpul t ;
a — concentraţia în materie amorfă neatacată în timpul t ;
c_0 — concentraţia iniţială în materie cristalină ;
a_0 — concentraţia iniţială în materie amorfă ;
Kc — constanta de hidroliză a materiei cristaline ;
Ka — constanta de hidroliză a materialelor amorfe ;
t — timpul.

Faptul că materia amorfă este repede distrusă face ca al doilea termen să devină repede neglijabil. Se ajunge atunci la :

$$r=c_0^{-Kc\cdot t}; \quad \lg r=\lg c_0^{-Kc\cdot t} \qquad \text{(XIV.2)}$$

ceea ce înseamnă că curba care exprimă logaritmul reziduului în %, în funcţie de durata atacului devine repede o dreaptă. Pe de altă parte, prelungind această dreaptă pînă în ordonata $t=0$ se obţine lg C_0 adică concentraţia în materie primă (fig. XIV.9).

La această metodă, în condiţii de temperatură şi concentraţii în acid are loc o recristalizare mai mult sau mai puţin accentuată. Se crede că recristalizarea este slabă dacă concentraţia de acid este suficient de puternică.

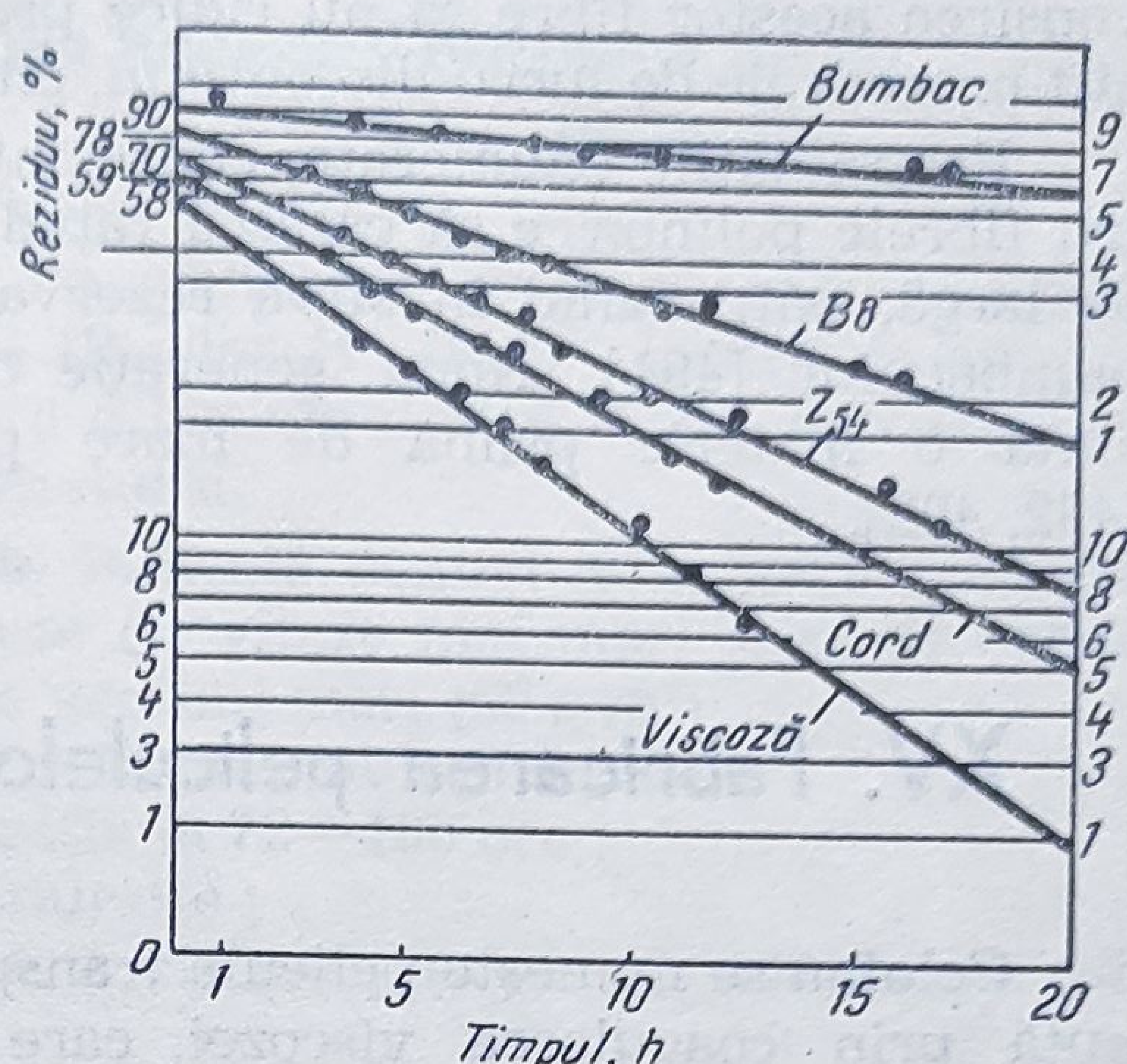


Fig. XIV.9. Cinetica hidrolizei diferitelor fibre artificiale cu acid clorhidric 4 normal, la 100 °C.

Fibrele polinozice prezintă un grad de cristalizare mult mai ridicat decît fibrele de viscoză clasică. Reamintim în acest sens că fibra Z 54 este fibra caracteristic polinozică pe cînd Medifil B 8 este o fibră ce se apropie mai mult de fibrele H.W.M. Aceasta explică dealtfel comportarea acestei ultime fibre similar cu viscoza cord, adică creşterea simţitoare a gradului de cristalinitate în urma tratamentului alcalin. Dealtfel, scăderea rezistenţei fibrelor tip viscoză (inclusiv cord) în urma tratamentului alcalin este pusă pe seama tocmai acestei recristalizări.

Schimbarea structurii fibrelor celulozice clasice la tratamentele alcaline se evidenţiază şi cu ajutorul roentghenogramelor [487].

În concluzie, fibrele polinozice prezintă o structură net diferenţiată faţă de fibrele de viscoză clasică, apropiindu-se din acest punct de vedere de fibrele celulozice naturale.

Această structură a noilor fibre artificiale celulozice este rezultatul direct al procesului de fabricaţie ales, al materiei prime de plecare. Cu alte cuvinte alegerea unei celuloze cu G.M.P. ridicat şi aplicarea unui proces tehnologic de fabricaţie care să aibă la bază principiile anterior descrise, conduce în final la obţinerea unei fibre cu proprietăţi noi.

Structura fibrilară omogenă, gradul relativ ridicat de cristalinitate, orientarea superioară a lanţurilor macromoleculare, existenţa unor legături intermoleculare mai puternice sînt caracteristici care conferă fibrelor polinozice proprietăţi noi cum ar fi : umflare şi absorbţia de apă redusă, rezistenţa la rupere în stare umedă ridicată, alungirea în stare scăzută, rezistenţa la tratamente alcaline ridicată, etc., proprietăţi neîntîlnite la fibrele artificiale celulozice clasice.

Toate aceste caracteristici fac ca aceste fibre să se comporte excelent în toate operaţiile ulterioare inclusiv în cele din finisajul chimic. Ele se pot albi şi apreta cu produse clasice, rezultatele fiind din cele mai bune [488, 489]. Rezistenţa bună la agenţii chimici, alungirea redusă, ca dealtfel şi capacitatea de absorbţie apropiată de cea a bumbacului, face ca

vopsirea acestor fibre să nu ridice probleme deosebite, putîndu-se aplica, atît procedeele de lucru discontinui, cît şi cele continui [490].

Proprietăţile enumerate, consecinţă a structurii, fac ca interesul pentru fibrele polinozice să crească rapid. Gama lor de utilizare este extrem de largă, pătrunzînd în sfera rezervată pînă nu demult în exclusivitate bumbacului [491]. Noua generaţie de fibre artificiale celulozice reprezintă o materie primă de mare perspectivă pentru industria textilă [482, 492].

XV. Fabricarea peliculelor de viscoză (celofan)

Celofan se numeşte pelicula transparentă de celuloză regenerată, obţinută prin coagularea viscozei, care se găseşte pe piaţă sub formă de rulouri şi foi, şi se fabrică în greutate de 25 ÷ 80 g/m^2.

Pelicule transparente se pot obţine nu numai prin metoda viscozei celofan, ci şi prin cea cuproamoniacală (cuprofan) sau acetat (acetofan). Foile mai groase de acetilceluloză se numesc *celon*.

Peliculele din viscoză şi cele cuproamoniacale, după metoda umedă, pot fi formate prin două sisteme :

— presarea soluţiei de filat prin fanta îngustă a filierei, în baie de coagulare, unde se produce pelicula şi saponificarea xantogenatului — *metoda celofan ;*

— aplicarea soluţiei cu ajutorul unui dispozitiv de turnare pe suprafaţa unui tambur rotativ, cufundat pînă la un anumit nivel în baia de coagulare — *metoda transparit.*

Peliculele se fabrică de preferinţă după metoda celofan, ele pot fi uşor colorate în orice culoare, cu ajutorul coloranţilor direcţi. Datorită exteriorului aspectuos, transparenţei şi costului relativ scăzut celofanul se întrebuinţează mult în viaţa de toate zilele şi în tehnică, în special ca material de ambalaj pentru produse alimentare, produse de parfumerie, galanterie, farmaceutice, tutungerie etc.

Bobinele de mătase cu înfăşurare în cruce se împachetează adeseori în celofan. O răspîndire largă a găsit folosirea acestor pelicule la fabricarea mezelurilor, înlocuind maţele naturale. O astfel de instalaţie a existat la „Viscofil".

Dintre toate peliculele de hidrat de celuloză, numai cele de viscoză se fabrică în proporţii industriale, începînd din anul 1913. În anul 1950 producţia mondială a depăşit 60 000 t.

Schema de fabricare, succesiunea şi modul de executare a diferitelor operaţii coincid, în linii generale, pentru fibrele şi peliculele de viscoză.

XV.1. Cerințele față de viscoza necesară obținerii de pelicule

Pentru formarea peliculelor se întrebuințează viscoze cu o maturație mult mai avansată decît la formarea fibrelor (4—5 cm^3 clorură de amoniu față de 10—12 cm^3), pentru a micșora diferența dintre viteza de coagulare și viteza de descompunere a xantogenatului.

Folosirea de viscoze mature este indicată pentru că asigură o coagulare mai rapidă, permite să se lucreze cu viteze mai mari și să se obțină pelicule netede, transparente chiar la grosimi mari (60 g/m^2).

Viscozele mature pot fi obținute prin mai multe metode :

— prelungirea duratei de maturație la 72—100 ore ;

— ridicarea temperaturii de maturație ;

— încălzirea de scurtă durată a viscozei în cursul maturației, filtrării și dezaerării ;

— reducerea cantității de sulfură de carbon, în operația de xantogenare, la 25% din greutatea α-celulozei ;

— prepararea unei viscoze cu un conținut scăzut de hidroxid de sodiu (raportul hidroxid de sodiu : celuloză = 0,6 : 1).

Cea mai rațională cale de obținere a viscozelor mature este metoda combinată și anume xantogenarea cu o cantitate redusă de sulfură de carbon și prepararea de viscoză cu 8,5—9,5% celuloză și 5—5,2% hidroxid de sodiu.

Viscozitatea viscozei pentru producția celofanului se menține între 35 și 40 s. Creșterea ei pînă la 100—200 s, cu creșterea simultană a conținutului de celuloză în soluție, prezintă un interes deosebit.

Ca și în industria fibrelor, viscoza, înainte de a fi trimisă pentru tragerea celofanului, trebuie să fie bine filtrată și dezaerată. Afară de filtrarea repetată de 2—3 ori, obișnuit se instalează înaintea mașinii de celofan un filtru mic cu rame sau cu discuri, care are rolul filtrelor-lumînare de la filarea fibrelor.

XV.2. Mașina de celofan

Pentru obținerea celofanului se utilizează un agregat complex — mașina de celofan (fig. XV.1). Întrucît procesul de formare, toate operațiile de finisare și uscare a peliculelor se execută în același agregat, s-ar putea face o asemănare cu modul de obținere folosit la mașinile cu proces continuu pentru mătase sau la mașinile de celofibră pe care se realizează de asemenea procesele de formare, finisare și de uscare.

Agregatul se compune din următoarele elemente :

— pompeta de dozare, care asigură transmiterea unei cantități constante de viscoză în unitate de timp, 150—250 cm^3/rot ;

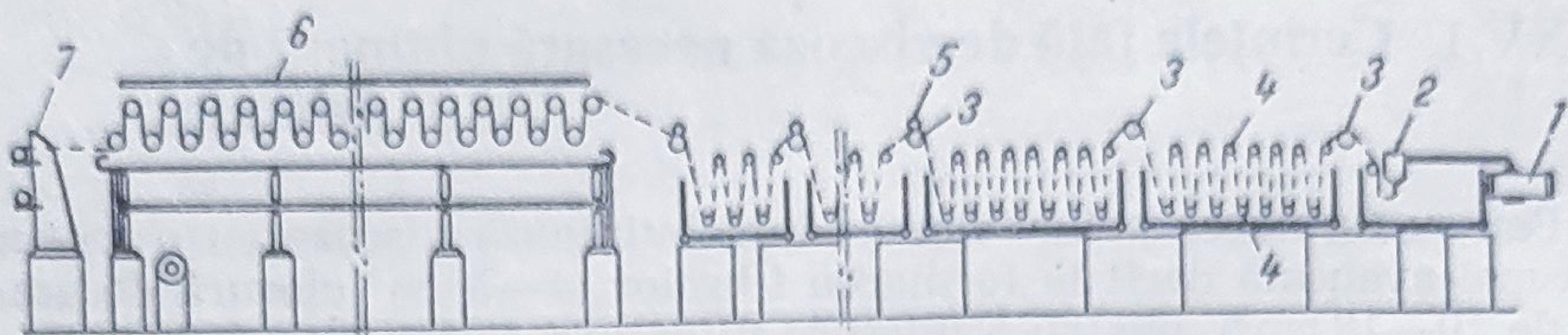


Fig. XV.1. Schema maşinii de celofan :
1 — filtru; 2 — filieră; 3 — cilindri de transmisie; 4 — role de transmisie în cuve; 5 — cilindri de stoarcere; 6 — cilindrii uscători; 7 — mecanism de înfăşurare.

— filtrele (*1*) în formă de discuri pentru filtrarea suplimentară a soluţiei ;

— filiera (*2*) ;

— agregatul continuu care constă dintr-o serie de cuve, în fiecare dintre ele existînd role inferioare şi superioare (*4*) peste care trece pelicula ;

— partea de uscat, care constă din două serii de cilindri (*6*) ;

— dispozitiv pentru înfăşurarea peliculei finite (7).

Dispozitivul de formare numit, de obicei, filieră (fig. XV.2) constă dintr-un corp masiv de fontă, la partea inferioară căruia sînt aşezate nişte plăci bine şlefuite, confecţionate dintr-un material rezistent la acţiunea acizilor şi alcaliilor (nichel sau aliaj de nichel şi crom cu adaos de molibden, siliciu, cupru, fier).

Intervalul dintre plăci, deschiderea fantei şi deci grosimea peliculei obţinute, se poate modifica în limite largi.

Cu ajutorul manivelei superioare 5 se reglează lăţimea fantei cu precizie de 1 mm. Reglarea mai precisă (pînă la 0,1 mm) se execută cu ajutorul şirului intermediar de şuruburi superioare *6*, iar reglarea definitivă a deschiderii fantei (pînă la 0,01 mm) se execută cu ajutorul şuruburilor inferioare de reglare 7. Pentru obţinerea peliculei cu o grosime de 40 μ, deschiderea fantei este de 0,3 mm. Lungimea fantei este aproape de două ori mai mare decît lăţimea peliculei finite, care părăseşte cilindrii uscători, întrucît, în procesul de formare şi de finisare, pelicula se contractă cu 40—45%.

Filiera se instalează în aşa fel încît extremitatea ei inferioară să fie cufundată în baia de filaj, la o adîncime de 20—25 mm (fig. XV.1).

Din soluţia care se trimite prin fanta filierei în baia de filat se formează pelicula care este recepţionată pe un cilindru, ce se roteşte în baia de coagulare. Mai departe trece pe al doilea cilindru care este aşezat între prima şi a doua cuvă.

Întinderea la filieră, în cazul formării peliculelor, este de 80—100%, iar viteza de tragere este de 22—25 m/min. Distanţa între rolele inferioare şi superioare este 720 mm. În fiecare cuvă există cîte 6—7 role superioare şi tot atîtea inferioare. Pentru micşorarea cantităţii de lichid

care este antrenat din cuve, odată cu peliculele, se instalează între cuve, înaintea cilindrilor de transmisie, cilindri de stoarcere din cauciuc 5. Cuvele, în special primele patru, în care se efectuează formarea și spălarea peliculelor, sînt capsulate.

La formarea peliculelor se folosește, obișnuit, baia de coagulare cu doi componenți (sulfat de sodiu și acid sulfuric) în proporții aproximativ echimoleculare, ceea ce duce la un grad de disociație mai mare a acidului sulfuric. Grosimea peliculelor este mai mare decît diametrul fibrelor elementare și de aceea, formarea lor este mai lentă, 2—3 s la 40 °C, față de 0,3—0,5 s în cazul mătăsii.

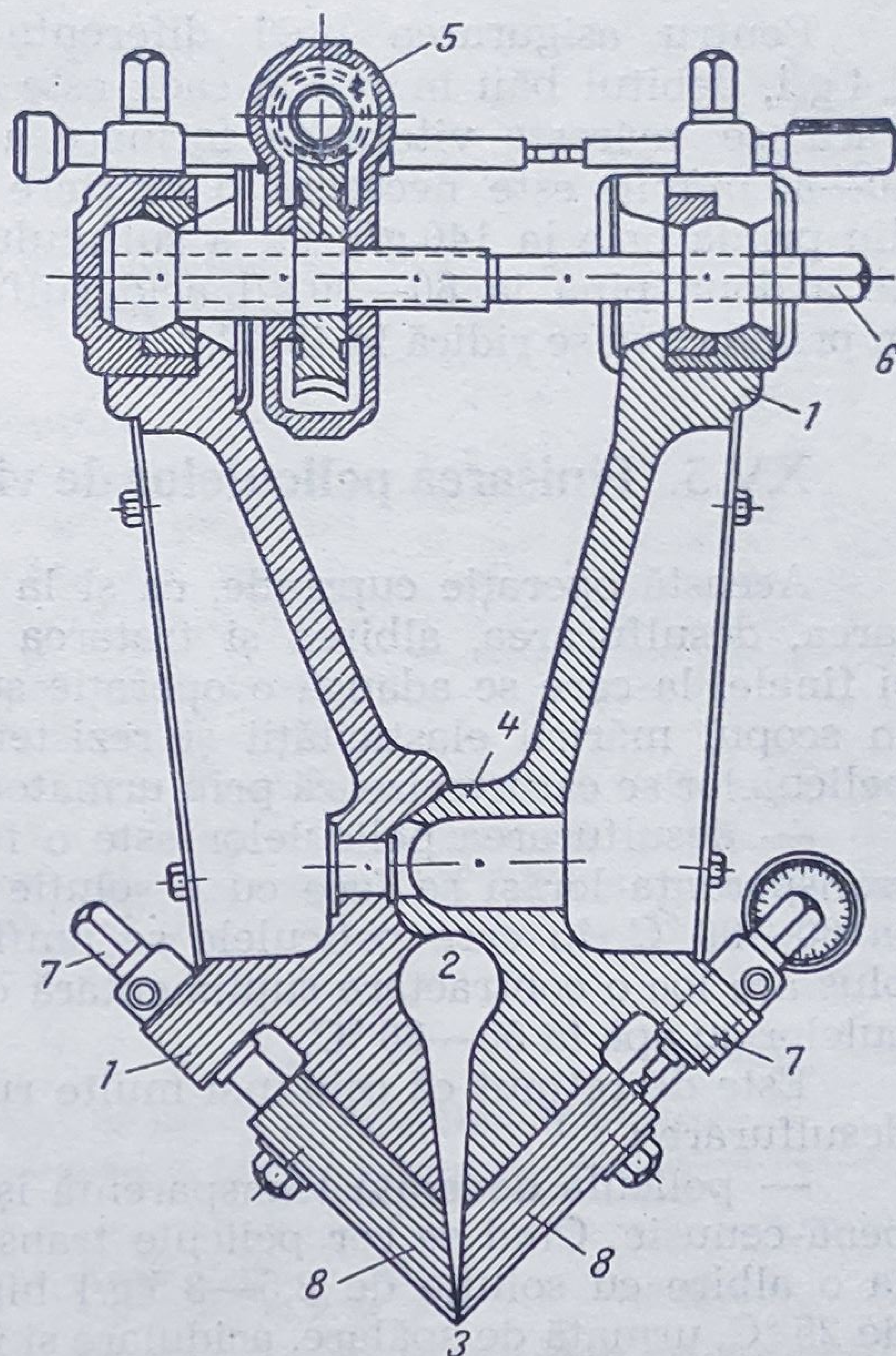


Fig. XV.2. Filiera pentru celofan :
1 — corpul; *2* — cavitatea filierei; *3* — fanta; *4* — șarnieră; *5* — axul manivelei de reglaj; *6* — șuruburi superioare de reglare; *7* — șuruburi inferioare; *8* — plăcile care formează fanta filierei.

Pentru îndeplinirea acestei condiții se reduce viteza de trecere a peliculelor prin diferite secții și contactul lor cu baia de coagulare are loc în mai multe căzi ale mașinii. În a doua și în a treia cadă nu se introduce baie proaspătă de coagulare, compoziția băii din ele este determinată de lichidul care este antrenat în cadă de peliculă, iar concentrația în acid și săruri a soluției descrește de la o cadă la alta. Funcție de viteza de lucru a mașinii compoziția băii variază conform datelor din tabelul XV.1.

TABELUL XV.1

Compoziția băii de filare pentru celofan în funcție de viteza de lucru a mașinii

Viteza de lucru	Pînă la 50 m/min	50—55 m/min	60—70 m/min	peste 70 m/min
— H_2SO_4, g/l	140—145	145—150	150—155	155—160
— Densitate, la 45 °C	1,240—1,245	1,245—1,250	1,250—1,255	1,255—1,260
— Temperatura, °C	43—46	43—46	43—46	43—46

Pentru asigurarea unei diferenţe de concentraţie a acidului de ±4 g/l, debitul băii în prima cadă este de 250—300 pentru 1 kg peliculă. Dacă se măreşte viteza de formare a peliculei de la 25—30 m/min la 40—45 m/min este necesară o creştere a concentraţiei acidului sulfuric din prima baie la 140 g/l, iar a sulfatului de sodiu la 230—250 g/l, în cea de a doua pînă la 80—90 g/l acid sulfuric, iar temperatura de formare în prima cuvă se ridică la 45 °C.

XV.3. Finisarea peliculelor de viscoză

Această operaţie cuprinde, ca şi la mătase, finisajul peliculelor, spălarea, desulfurarea, albirea şi tratarea cu acid cu spălări intermediare şi finale, la care se adaugă o operaţie suplimentară şi anume plastifierea în scopul măririi elasticităţii şi rezistenţei la duble îndoituri. Finisarea peliculelor se caracterizează prin următoarele aspecte :

— desulfurarea peliculelor este o fază obligatorie care condiţionează transparenţa lor şi se face cu o soluţie de hidroxid de sodiu (2—2,5 g/l) la 80—90 °C, în care peliculele se umflă mult şi le scade rezistenţa, în plus are loc o contractare suplimentară cu 5—7%. Urmează spălarea peliculelor cu apă la 50—60 °C.

Este de reţinut că cele mai multe ruperi au loc în cursul operaţiei de desulfurare ;

— pelicula devenită transparentă îşi păstrează totuşi o coloraţie galbenă-cenuşie. Cînd se cer pelicule transparente şi incolore se procedează la o albire cu soluţie de 2,5—3,5 g/l hipoclorit de sodiu, la temperatura de 25 °C, urmată de spălare, acidulare şi iarăşi spălare.

La peliculele utilizate în scopuri tehnice nu se efectuează albirea ;

— în cazul cînd se cer pelicule colorate, vopsirea lor se execută după terminarea operaţiilor obişnuite de finisaj şi înaintea plastifierii, cu o soluţie de 1—3 g/l colorant substantiv, la 75—80 °C. Peliculele vopsite se spală în cuvele următoare ale agregatului şi sînt trecute la plastifiere ;

— plastifierea este operaţia specifică finisajului şi se execută pentru micşorarea fragilităţii şi mărirea rezistenţei faţă de acţiunea deformaţiilor repetate.

Esenţa procesului constă în reacţia moleculelor plastifiantului cu grupele active OH ale macromoleculelor celulozei. Aceasta duce la mărirea distanţei dintre macromolecule, la slăbirea legăturilor între acestea şi, ca urmare, la mărirea elasticităţii macromoleculelor, la o mai mare uşurinţă de a-şi modifica forma sub influenţa diferitelor solicitări şi de a se relaxa ulterior. Astfel se explică cum plastifierea duce la micşorarea fragilităţii peliculelor obţinute şi la modificarea proprietăţilor peliculelor, aşa cum rezultă din fig. XV.3.

Substanţele folosite ca plastifiant trebuie să îndeplinească o serie de condiţii, dintre care cele mai importante sînt :

— compatibilitatea bună cu polimerul ;

— temperatura de fierbere înaltă şi tensiune de vapori redusă, pentru a preîntîmpina volatilizarea treptată a plastifiantului în timpul conservării şi folosirii peliculelor.

Glicerina este plastifiantul cel mai utilizat, la care se adaugă şi alţi polialcooli cum sînt glicolul, manita, pentaeritrita, sau oxiacizi.

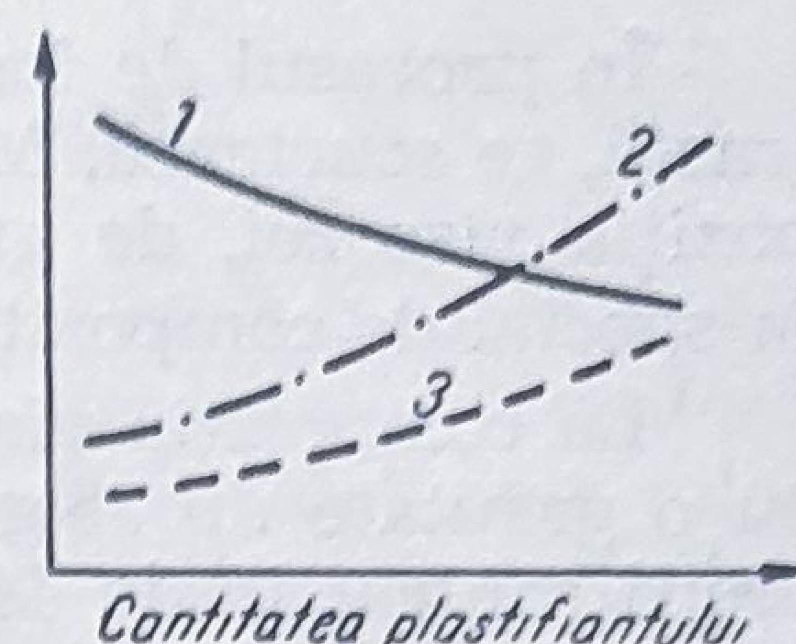


Fig. XV.3. Influenţa plastifianţilor asupra proprietăţilor mecanice ale peliculelor de viscoză : 1 — rezistenţa la rupere; 2 — număr de duble îndoituri; 3 — alungirea.

Celofanul folosit la împachetare conţine 10—13% glicerină. Introducerea acestei cantităţi de plastifiant se realizează prin tratarea peliculei în ultima cuvă a agregatului, înainte de uscare, cu o soluţie apoasă de 7% glicerină, la 25—30 °C.

Pentru fabricarea unor pelicule cu o cantitate mare de plastifiant se măreşte în mod corespunzător concentraţia glicerinei în baie. Pentru a menţine concentraţia stabilită de glicerină în baie, soluţia trebuie să circule cu un debit de 5—6 m^3/h şi să fie împrospătată periodic. În tabelul XV.2 sînt prezentate proprietăţile mecanice ale celofanului, în funcţie de conţinutul de glicerină.

TABELUL XV.2

Proprietăţile mecanice ale celofanului, în funcţie de conţinutul în glicerină

Conţinutul în folie		Proprietăţile fizico-mecanice	
Glicerină, %	Umiditate, %	Rezistenţă în direcţie longitudinală, kg/mm^2	Alungire, %
7,7	12,5	6,19	13,4
10,5	13,4	5,71	16,4
13,0	13,6	4,01	23,4
21,9	13,9	2,93	33,4
37,8	17,7	1,65	45,4
45,9	18,5	1,15	57,6

Uscarea peliculelor se realizează pe cilindrii uscători, încălziţi cu apă fierbinte la o temperatură de cel mult 75 °C, pentru a împiedica volatilizarea parţială a glicerinei. Cilindrii de uscare obişnuit se împart, după regimul de temperatură, în patru zone :

— prima zonă, în care se îndepărtează cantitatea maximă de umiditate, se menţine la 70—75 °C ;

— în cea de a doua zonă se menţine la 50—55 °C ;

— în cea de a treia, la 40—45°C ;

— în zona a patra cilindrii nu se încălzesc, ci are loc răcirea peliculelor.

Peliculele intră în uscător cu o cantitate de apă de 300—350% din greutatea peliculei şi ies cu 7—8%.

În procesul de formare, finisare şi uscare, pelicula de celuloză se contractă, se scurtează. Mărimea contracţiei depinde în mare măsură de compoziţia viscozei, de gradul ei de maturaţie şi de condiţiile de coagulare, în special de compoziţia şi temperatura băii, de fineţea peliculei etc.

La compoziţia viscozei şi a băii indicată anterior fabricînd un celofan cu o greutate de 35 g/m^2, la o filieră de 2,4 m lungime a fantei, pelicula are o contracţie de 44,6% [493]. Rezultă că în partea udă a maşinii contracţia este de 34,7%, iar în cursul uscării de 99%.

La ieşirea din uscător, pelicula se înfăşoară pe un sul de carton îmbrăcat pe un baston de lemn sau pe o bobină de lemn, cu lungimea de 1—1,3 m, pusă în mişcare de rotaţie printr-un dispozitiv de fricţiune de la axul principal al maşinii. Se înfăşoară astfel un rulou de 60 kg, adică la o greutate a celofanului de 35 g/m^2 şi o lăţime de 1,25 m, circa 1 500 m de celofan.

În tabelul XV.3 sînt cuprinse datele cu privire la succesiunea şi condiţiile de efectuare a fiecărei operaţii, la fabricarea peliculelor de viscoză. După uscare, urmează tăierea şi apoi sortarea celofanului în funcţie de aspectul exterior, în trei categorii.

TABELUL XV.3

Succesiunea şi condiţiile de efectuare a operaţiilor de finisare, la fabricarea peliculelor de viscoză

Nr. cuvei	Operaţia	Parcursul peliculelor în cuvă, m	Temperatura, °C	Materialul pentru căptuşit cuva
1	Formarea peliculei	14	35—45	Fier cauciucat
2		14	35—45	Fier cauciucat
3		14	30—35	Fier cauciucat
4	Spălare	14	35—40	Fier cauciucat
5		14	35—40	Ebonită
6	Desulfurare	14	80—90	Fier
7		14	80—90	Fier
8	Spălare	14	60	Fier
9	Albirea	14	25—30	Ebonită
10	Spălare	7	15—30	Ebonită
11	Acidularea	14	20—25	Ebonită
12	Spălare	14	20—25	Ebonită
13		14	20—25	Ebonită
14		14	20—25	Ebonită
15		14	20—25	Ebonită
16		14	20—25	Ebonită
17		14	20—25	Ebonită
18	Plastifierea	7	25—30	Ebonită
19	Uscarea		70—45	Ebonită

XV.4. Pelicule de viscoză rezistente faţă de apă

În scopul lărgirii domeniilor de utilizare a peliculelor tip viscoză, cît şi pentru înlăturarea posibilităţilor de deformare a lor într-o atmosferă umedă, s-au făcut încercări de hidrofobizare a suprafeţei. Metodele folosite pot fi diferite, dar mai eficace s-a dovedit aceea a lăcuirii peliculei, care constă în aplicarea pe suprafaţa ei a unui strat subţire 0,001—0,0015 mm dintr-o combinaţie hidrofobă macromoleculară.

Pentru lăcuire se pot folosi soluţiile diferiţilor esteri ai celulozei, sau ai polimerilor sintetici hidrofobi : acetat de polivinil, siliconi etc. care pot adera perfect la pelicula de hidrat-celuloză.

Pelicula menţinută într-o atmosferă cu umiditate mărită (80%) este trecută printr-o baie care conţine soluţia polimerului hidrofob (3—6%) şi apoi la uscare, printr-un turn vertical, în care se aspiră de sus în jos aer încălzit. Aerul care conţine vapori de solvent este trimis la recuperare. Îndepărtarea totală a solventului din pelicule are loc în uscător. Prin lăcuire greutatea peliculelor creşte cu 6—10%. Hidrofobizarea celofanului cu siliconi prezintă un interes deosebit.

XVI. Staţia de acid

Schema obişnuită a staţiei de acizi şi circulaţia băii de filaj se pot urmări în fig. XVI.1. Baia de filaj încălzită, cu concentraţia determinată în acid sulfuric şi sulfiţi, intră în albiile maşinilor de filaj, unde se produc coagularea viscozei şi regenerarea hidratului de celuloză sub formă de fire fără sfîrşit.

Drept rezultat al proceselor fizico-chimice, care au loc în cursul filării, compoziţia băii utilizate se schimbă, diluîndu-se cu apa care vine din viscoză, plus apa formată în urma neutralizării hidroxidului de sodiu din viscoză de către acidul sulfuric din baia de filaj.

Prin urmare, concentraţia acidului sulfuric scade, şi cantitatea totală de sulfat de sodiu din baie creşte. Procentul celorlalţi sulfaţi şi al acidului sulfuric scade datorită antrenării lor de fibra proaspăt filată, cu care pleacă o cantitate considerabilă de baie de filaj. În plus, ca rezultat al descompunerii xantogenatului de celuloză şi a compuşilor secundari cu sulful, se formează hidrogen sulfurat, sulfură de carbon, bioxid de sulf şi sulf, care impurifică mult baia utilizată a cărei temperatură scade cu 2—3 °C.

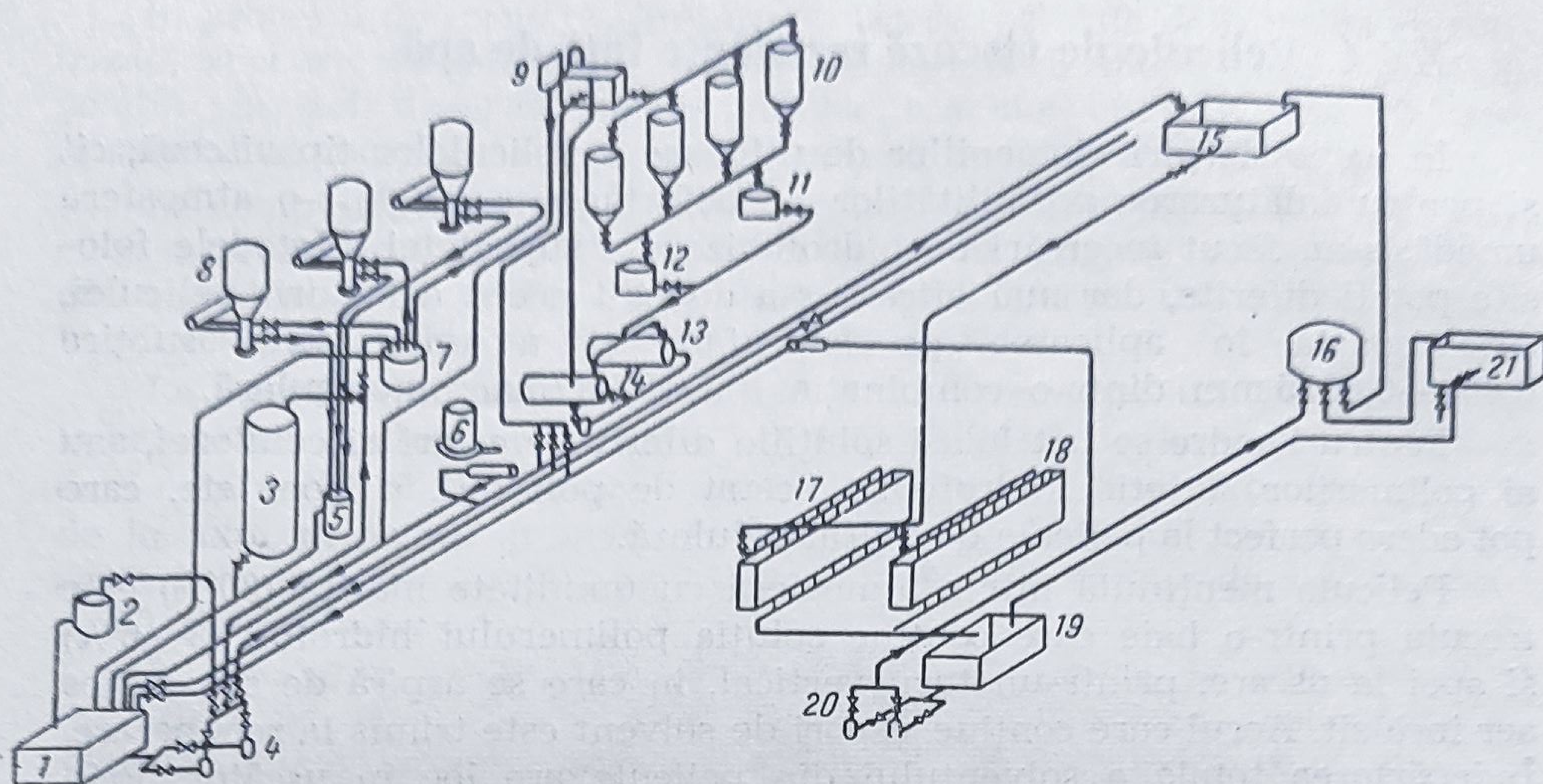


Fig. XVI.1. Schema circulaţiei soluţiei în staţia de acid : *1* — vas colector; *2, 3* — bazine de depunere; *4* — pompe; *5* — vas barometric; *6* — dozator pentru sulfat de zinc; *7* — vas de repartiţie a băii; *8* — evaporatoare cu vacuum; *9* — schimbător de căldură; *10* — cristalizatoare; *11, 12* — filtre cu vacuum; *13, 14* — vase cu vacuum; *15* — rezervor pentru încălzirea şi repartizarea băii la maşini; *16* — filtru de presiune; *17, 18* — maşini de filat; *19* — vas receptor; *20* — pompe; *21* — vas pentru depunerea rezidurilor.

Compoziţia băii de filat se reglează în rezervoarele de recepţie (fig. XVI.2) sau în jgheaburi prin care baia din maşinile de filat ajunge în aceste rezervoare.

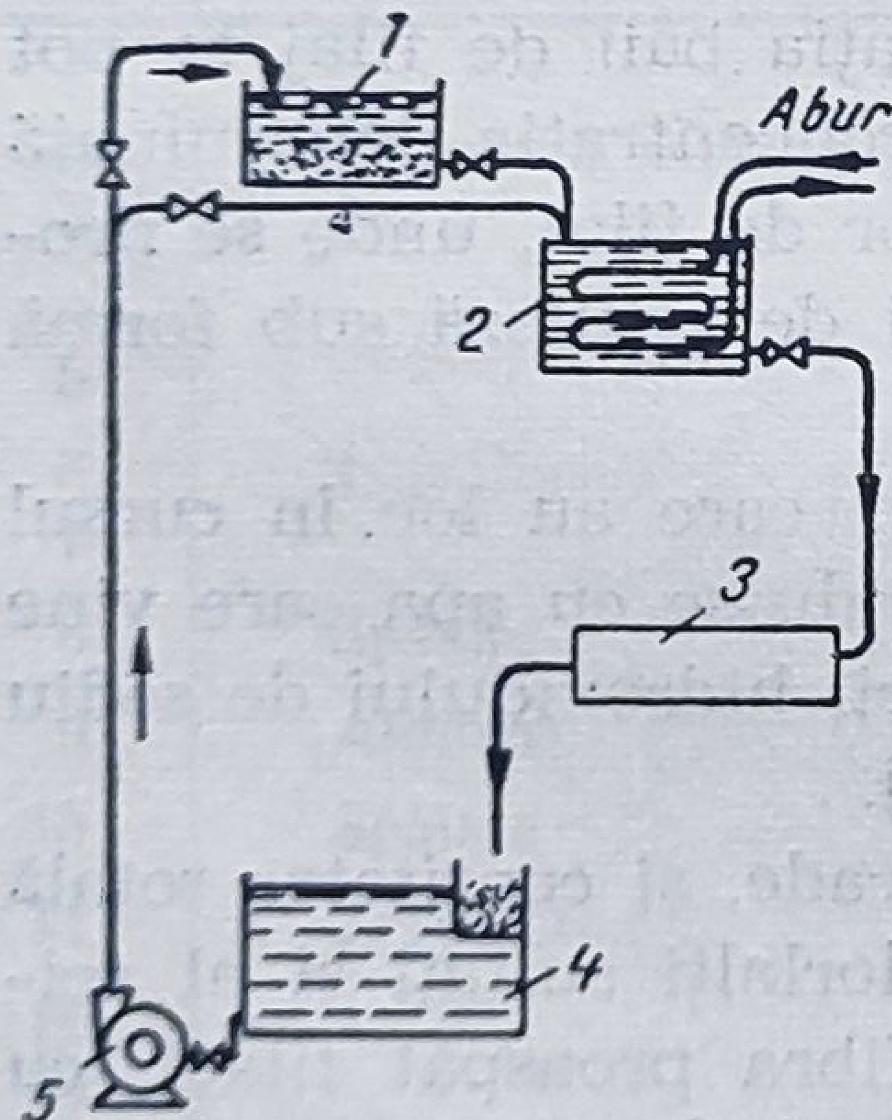


Fig. XVI.2. Schema circulaţiei băii de filat în instalaţia de acid : *1* — filtru; *2* — bazin compensator de presiune; *3* — maşina de filat; *4* — bazinul de recepţie; *5* — pompe.

Baia uzată, impurificată cu sulf, cu scame de Seegras, se filtrează printr-un filtru de cuarţ la presiune normală, sau mai bine sub presiune, pe fund perforat, instalat la 1/3 din înălţimea cazanului, se pune un strat de cuarţ mărunţit cu granulaţie variată.

Primul strat de 300—400 mm grosime conţine granule mari de 15—20 mm ; stratul al doilea de 100 mm este format din granule cu diametrul de 5—6 mm, iar cel de al treilea, tot de 100 mm grosime, conţine granule de circa 3 mm. Peste ele se aşază stratul propriu-zis de filtrare, gros de 500—600 mm şi granule de 1—1,5 mm, în care se găsesc montate ţevi pentru aer comprimat, folosit la spălarea filtrului. Viteza de filtrare este 4—5 $m^3/h/m^2$ suprafaţă, în timp ce la filtrarea sub presiune viteza este de 10—12 $m^3/h/m^2$.

Cuarţul se spală după 12—18 ore de lucru cu soluţie filtrată, trecută în sens invers.

La filtrarea sub presiune baia este transversată din colectoarele inferioare de filtre, cu ajutorul unor pompe rezistente la acizi, apoi intră în preîncălzitor, unde se încălzeşte la temperatura necesară şi de aici este trecută, cu ajutorul pompelor prin rezervoare monostatice la maşinile de filat. Rezervoarele monostatice (1—2 m^3), care se instalează deasupra nivelului maşinilor de filat, sînt regulatoare de presiune a băii care intră în maşini. O schemă simplificată a circulaţiei băii de filat, în staţia de acid, se poate urmări în fig. XVI.2.

Baia care iese din maşina de filat trece prin curgere liberă în bazinele de recepţie, în care se trimit din vasele de dozare substanţele necesare împrospătării băii. De aici cu ajutorul unor pompe centrifuge, baia este transportată la filtrele cu cuarţ, se filtrează, trece prin schimbătorul de căldură şi revine prin cada de presiune sau prin rezervorul monostatic în maşina de filat.

Înălţimea clădirii staţiei de acid, în fabricile moderne, este de 12—15 m. În circuit se află o cantitate de soluţie care asigură funcţionarea maşinilor de filat în timp de o oră, deci în decurs de 24 de ore baia se schimbă de 24 de ori. Pentru o fabrică de fibre viscoză cu o producţie de 25 000 kg fibre în 24 de ore, volumul băii în circulaţie este de circa 900 000 l [493].

O problemă importantă este alegerea materialelor de construcţie a staţiei de acid, care să reziste acţiunii băii de filaj. De obicei se folosesc plafoane cu bitum şi asfalt. Conductele, bazinele şi jgheburile pentru baie se confecţionează din plumb, din oţel cauciucat sau din mase plastice (policlorură de vinil sau poliizobutilenă).

XVI.1. Regenerarea băii de filare

Pentru a rezulta mai clar importanţa procesului de regenerare a băii de filat, în scăderea consumului specific de acid şi săruri redăm, după Z. A. Rogovin, cîteva date cu privire la bilanţul fiecărui component al băii de filare.

Datele se referă la o fabrică de mătase viscoză, prin procedeul centrifugal, cu o producţie de 12 000 kg în 24 de ore. Calculele au fost făcute pentru o viscoză care conţine 8% celuloză şi 6,4% hidroxid de sodiu (tabelul XVI.1).

Consumul specific de sulfat de sodiu este de 0,6 kg pentru 1 kg fibră iar consumul specific de sulfat de zinc este de 0,2 kg pentru 1 kg mătase.

Din cele de mai sus rezultă că pentru fiecare kilogram de fibră obţinută trebuie să fie îndepărtate din baie circa 5,3 kg apă. Dacă această

TABELUL XVI.1

I. Consumul zilnic (24 ore) de apă în baia de filat, în kg

Plusul de apă	kg/kg fibră	Total în 24 de ore, kg	Pierderea de apă	kg/kg fibră	Total în 24 de ore, kg
Apă introdusă cu viscoză	9,440	113 280	Apă antrenată de fir	1,69	20 280
Apă de la neutralizarea hidroxidului de sodiu	0,330	3 910	Apă pierdută prin stropire şi prin scurgeri din baie	1,099	13 188
Apă introdusă la adăugarea diferitelor substanţe	0,217	2 604	Apă evaporată	1,85	22 200
Total	9,987	119 844	Total	4,639	55 668
			Creşterea		64 176

II. Consumul zilnic (24 de ore) de acid sulfuric, în kg

Consumul zilnic	kg/kg fibră	Total în 24 de ore, %
Pentru neutralizarea hidroxidului de sodiu	0,894	10,728
Pierderi în fibră din cauza antrenării de baie	0,146	1 752
Pierderi prin stropire şi scurgeri	0,174	2 088
Pierderi în surplusul de baie aruncat la canal	0,720	8 640
Total	1,934	23 208

Prin urmare, consumul specific de acid sulfuric, fără regenerare, este de 1,93 kg de acid 100% pentru 1 kg fibre

III. Consumul zilnic de sulfat de sodiu, în kg

Consumul zilnic	kg/kg fibră	Total în 24 ore, %
Plusul format		
Prin neutralizarea hidroxidului de sodiu din viscoză	1,300	15 000
Pierderi		
Prin antrenarea de către fibre	0,456	5 472
Prin stropire şi scurgeri	0,336	4 020
Pierderi în surplusul de baie aruncat la canal	1,100	13 200
Total	1,891	22 692

Pierderi 22 692 – 15 600 = 7 092 kg

cantitate de apă nu se îndepărtează, şi o parte din baie se scurge la canal, se pierde pentru fiecare kilogram de fibră :

0,72 kg acid sulfuric ;

1,1 kg sulfat de sodiu ;

0,07 kg sulfat de zinc.

Dacă regenerarea băii de filat nu se execută la fabrica de mătase viscoză, atunci la o fabrică cu o producţie de 25 000 kg trebuie aruncaţi în 24 ore circa 200 000 l de baie, ceea ce ar impurifica cursurile de apă. Prin regenerarea băii se scade cu 25—30% consumul specific de substanţe chimice.

Regenerarea băii de filat se poate realiza în două moduri :

1. regenerarea parţială ;
2. regenerarea completă.

La regenerarea parţială, se îndepărtează din baie numai o parte din apa care provine din viscoză. Cantitatea de apă evaporată la regenerarea parţială este determinată de necesitatea de a păstra o concentraţie de sulfat de sodiu, necesară formării fibrei. La regenerarea parţială, excesul de sulfat de sodiu se scurge la canal împreună cu ceilalţi componenţi ai băii de filat şi, prin urmare, se pierde o parte din chimicale.

În tabelul XVI.2 sînt cuprinse consumurile specifice ale componenţilor băii de filat în cazul regenerării complete, parţiale şi în lipsa acestei operaţii.

TABELUL XVI.2

Consumurile specifice ale componenţilor băii de filat

Chimicalele	Unitatea de măsură	Fără regenerare	Cu regenerare parţială	Cu regenerare completă
Acid sulfuric 92,5 %	kg/kg fibră	1,93	1,6—1,7	1,3—1,4
Sulfat de zinc 52 %	kg/kg fibră	0,20—0,25	0,1—0,15	0,5—0,2
Sulfat de sodiu 98 %	kg/kg fibră	0,60—0,70	0	0
Excesul de baie eliminată la canal	l/kg fibră	8	2,5—3,5	0
Excesul de apă îndepărtat prin regenerare	l/kg fibră	—	2,5—3,0	5—6
Cantitatea de sulfat de sodiu de 98% obţinută	kg/kg fibră	—	—	0,5—0,6

La regenerarea parţială, pentru a menţine concentraţia sulfatului de sodiu, trebuie evaport 50—60% din cantitatea totală a excesului de apă, iar restul se scurge la canal. În uzinele moderne de fibre de viscoză se recomandă regenerarea completă.

Pentru regenerarea băii de filat s-au propus diferite metode. Evaporarea excesului de apă, necesară atît regenerării complete cît şi regenerării parţiale, se realizează :

— prin suflare de aer fierbinte sau de gaze, prin baia pulverizată, în prealabil încălzită ;

— prin evaporarea în aparate cu vid.

Separarea excesului de sulfat de sodiu din baia evaporată, se realizează prin cristalizare dintr-o soluţie saturată şi odată cu el pleacă şi o cantitate oarecare de apă din soluţie, deoarece se separă cu 10 molecule de apă ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

Metoda cea mai eficace de regenerare a băii de filat este electroliza sulfatului de sodiu, în mediu acid, din care rezultă acid sulfuric şi hidroxid de sodiu în cantităţi echivalente care pot fi reintroduse în circuitul de fabricaţie.

Din reacţia hidroxidului de sodiu cu acid sulfuric, în procesul de filare a viscozei, se formează din nou sulfat de sodiu, care prin electroliză duce iarăşi la NaOH şi H_2SO_4, realizîndu-se în felul acesta un ciclu închis al acestor două substanţe chimice, consumul reducîndu-se numai la înlocuirea pierderilor absolut inevitabile.

Dezavantajul principal al acestei metode, care a fost propusă în urmă cu 35 de ani de cercetătorii sovietici, constă în consumuri mari de energie electrică, respectiv randament scăzut al electrolizei sulfatului de sodiu (în comparaţie cu electroliza clorurei de sodiu).

În încercările făcute la electroliza sulfatului de sodiu, se obţine la anod o soluţie care conţine 17% acid sulfuric şi 15% sulfat de sodiu, care poate fi utilizată direct ca adaos la baia de filat. La catod se obţine o soluţie cu 8—10% hidroxid de sodiu şi 10—15% sulfat de sodiu, care se evaporă pentru a se concentra la 50% hidroxid de sodiu şi apoi soluţia concentrată de hidroxid de sodiu se separă prin decantare de sulfatul de sodiu cristalizat.

XVI.2. Evaporarea băii de filare

Evaporarea băii de filare se realizează prin :

— suflare de are în coloanele de evaporare de construcţie simplă, (în U.R.S.S. o astfel de coloană este cea construită de Gladkov) şi deservire uşoară. Consumul de abur este de 1,8—2 kg pentru 1 kg apă evaporată, iar cantitatea de aer consumată este de 6—6,5 m^3 ;

— evaporarea cu vid ; această metodă prezintă, faţă de prima, avantajul creşterii productivităţii aparatului prin funcţionare cu vid, scăderii consumului de abur şi posibilităţii de a reduce mult temperatura de fierbere a apei, care aduce după sine micşorarea gradului de coroziune a materialului, din care este construit aparatul de evaporare.

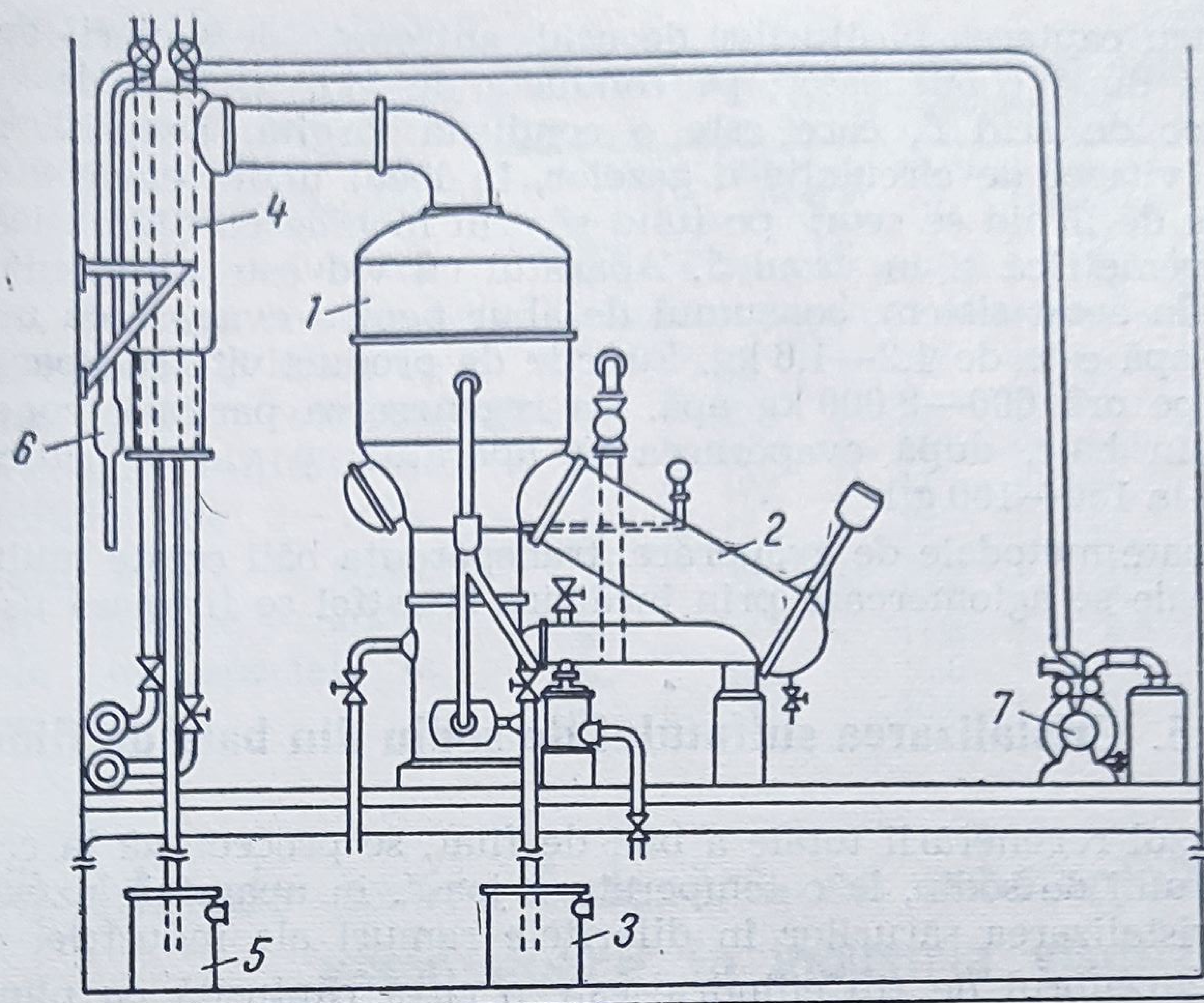


Fig. XVI.3. Evaporator cu vacuum cu preîncălzitor tubular înclinat :
1 — aparat de evaporare; *2* — preîncălzitor; *3* — vas barometric al evaporatorului; *4* — condensator; *5* — vas barometric al evaporatorului; *6* — vas pentru captarea acidului; *7* — pompa de vid.

Instalațiile de evaporare în vid, cu preîncălzitoare tubulare, montate înclinat (fig. XVI.3), sînt cele mai folosite, datorită consumului mic de abur, volumului lor redus și productivității înalte [494].

Baia de filat intră continuu în preîncălzitorul *2*, în care sînt așezate o serie de țevi de oțel plumbuite, între care pătrunde abur saturat de joasă presiune, care încălzește baia pînă la 50—60 °C.

Baia încălzită trece în partea superioară a evaporatorului *1* în care se menține un vid de 650—680 mm. În aceste condiții baia de filat fierbe la 49—52 °C (față de 106 °C la presiune normală). Vaporii de apă intră printr-o conductă cu diametrul mare în condensatorul *4*, aparat de același tip ca și preîncălzitoarele. Apa de răcire curge prin țevile care se află înăuntrul mantalei, iar vaporii de apă (aburul secundar) circulă prin spațiile dintre țevi, se condensează, iar de aci prin vasul barometric, se scurge la canal.

Baia evaporată se colectează în partea inferioară a evaporatorului *1* și printr-un preaplin intră prin țeava barometrică în vasul *3*, de unde trece în bazinele de colectare ale stației de acid.

Pentru captarea picăturilor de acid, antrenate de vaporii de apă, se instalează după condensator, pe conducta de vid, un vas de captare a picăturilor de acid *6*, care este o conductă lărgită. Datorită reducerii bruşte a vitezei de circulaţie a gazelor, în locul unde ţeava se lărgeşte, picăturile de lichid se scurg pe fund şi prin închiderea hidraulică trec în ţeava barometrică şi în vasul *5*. Aparatul cu vid este plumbuit în mod omogen. În acest sistem, consumul de abur pentru evaporarea unui kilogram de apă este de 1,2—1,6 kg. Funcţie de productivitatea aparatului se evaporă pe oră 600—2 000 kg apă. La regenerarea parţială, concentraţia acidului în baie, după evaporarea în aparatul cu vid se ridică de la 115—120 la 150—160 g/l.

La toate metodele de evaporare, transparenţa băii creşte mult. Sulful aflat în baie se aglomerează prin încălzire şi astfel se filtrează uşor.

XVI.3. Cristalizarea sulfatului de sodiu din baia de filare

În cazul regenerării totale a băii de filat, se procedează la cristalizarea sulfatului de sodiu, la o temperatură joasă, în aparatele uzuale, folosite la cristalizarea sărurilor în diferitele ramuri ale industriei chimice.

Cristalizatorul de tip cilindric este o cuvă căptuşită cu plumb, sau cu alt material rezistent la acizi, în care trimite baia răcită în prealabil la 15—18 °C. În cuvă se rotesc trei cilindri orizontali răciţi în saramură. Baia, venind în contact cu suprafaţa cilindrilor, se răceşte şi cristalele de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, se depun pe cilindri de pe care se detaşează cu ajutorul unui mecanism special.

În timp de o oră, lichidul se răceşte la 7—8 °C şi pe fundul cuvei se separă o cantitate suplimentară de sulfat. Productivitatea unei astfel de instalaţii este de 1 200 kg $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ pe metru patrat de suprafaţă de răcire a cilindrilor. Consumul de frig este de circa 250 frigorii pentru 1 kg sulfat de sodiu, temperatura iniţială a saramurei fiind de 12 °C.

Baia cu cristale de sare Glauber ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) se trece pe un filtru cu vid, unde se separă şi soluţia se trimite la staţia de acid.

Baia de filat mai poate fi răcită prin îndepărtarea căldurii şi evaporarea lichidului la un vid înaintat. Instalaţia constă din cristalizoare prin care baia circulă continuu. În primul cristalizor baia intră cu temperatura de 40—45 °C. Datorită vidului produs printr-o trompă cu abur, baia se evaporă şi temperatura scade pînă la 16 °C, în al doilea cristalizor, tot datorită vidului, temperatura scade pînă la 10 °C.

În diferitele camere ale cristalizorului temperatura se menţine la nivelul indicat în tabelul XVI.3.

Cristalele precipitate din soluţie se separă pe filtru cu vid, de tip deschis. Sarea Glauber obţinută se încarcă într-un cazan cu amestecător

prevăzut cu manta de abur. Prin încălzire la 60 °C, cristalele pierd apa de cristalizare şi sarea Glauber trece în sulfat de sodiu anhidru. Această operaţie durează 1,5—2 ore. Sulfatul de sodiu se centrifughează şi trece la împachetat. El conţine 0,2—0,5% acid sulfuric şi are umiditatea de 2—10%.

Sulfatul acesta se poate folosi în diferite ramuri industriale în special la fabricarea sticlei.

TABELUL XVI.3

Temperatura băii de filat în diferitele camere ale cristalizorului

Nr. camerei	Temperatura băii de filat, °C		Temperatura spaţiului de vapori, °C	Presiunea, mm col. mercur
	la intrare	la ieşire		
1	45	27	24	22
2	27	20	17	14,4
3	20	17,5	14,5	12,4
4	17,5	17	14	12
5	17	16	13	11,1
6	16	14,5	11,5	10
7	14,5	12,5	9,5	8,7
8	12,5	11,5	8,5	8,1
9	11,5	10,5	7,5	7,8
10	10,5	10,0	7	7,4

XVII. Metode pentru îndepărtarea substanţelor vătămătoare în industria viscozei

Din reacţiile dintre acidul sulfuric şi componenţii viscozei rezultă cantităţi mari de sulfură de carbon şi hidrogen sulfurat (substanţe toxice). Este de reţinut că la un combinat de fibre tip viscoză care produce 50 000 kg fibre în 24 de ore, dacă gazele nu se captează se vor degaja zilnic în atmosferă circa 10 000—12 000 kg sulfură de carbon şi 2 000—4 000 kg hidrogen sulfurat.

Sistemul de ventilaţie centralizată, folosit în prezent în industria mătăsii viscoză, face să se primenească pentru fiecare filieră 1—2 m³ de aer pe minut. Deci consumul de aer pentru ventilaţia secţiei de filat este de 600—1 500 m³ pentru 1 kg fibră, ceea ce necesită un consum foarte mare de energie electrică, care reprezintă circa 25—30% din consumul total.

La fel de mare este şi consumul de abur pentru ventilaţie. În general, în secţie aerul se menţine la o temperatură de 24 °C şi 70—80% umiditate, în timpul iernii el trebuie încălzit. Consumul de abur pentru ventilaţia secţiilor de filat este de circa 60% din consumul total de abur la o fabrică de fibre viscoză.

Pentru micşorarea toxicităţii în industria de viscoză se impune rezolvarea următoarelor probleme :

— evitarea sau reducerea gradului de viciere a atmosferei în secţiile producătoare, adică filat şi secţiile textile de finisare ;

— evitarea degajării de gaze în spaţiul înconjurător.

Reducerea degajării de gaze vătămătoare în secţiile productive, s-a făcut prin următoarele metode :

— reducerea cantităţii de sulfură de carbon la xantogenare ;
— adăugarea de oxidanţi în viscoză ;
— filarea fără acid ;
— prepararea unui derivat al xantogenatului de celuloză stabil.

Prima metodă este legată, cum s-a văzut, la xantogenare, de scăderea temperaturii de dizolvare a xantogenatului şi de utilizarea de viscoză mai matură. De exemplu, scăzînd temperatura de dizolvare sub 5 °C şi întrebuinţînd o viscoză cu maturitatea de 6—7 cm^3 clorură de amoniu, consumul de sulfură de carbon poate fi redus cu 25—40% şi astfel se reduce proporţional cantitatea de sulfură de carbon şi hidrogen sulfurat degajată din procesul de filare.

Introducerea oxidanţilor în viscoză se bazează pe faptul că sulfura de carbon şi hidrogenul sulfurat, care iau naştere la intrarea viscozei în baia de filat, vor fi oxidate în acel moment şi nu se vor degaja în secţii. Realizarea metodei de filare fără acid pe cale industrială este una dintre sarcinile principale pentru rezolvarea problemei toxicităţii atmosferei în industria de viscoză.

Cercetările de laborator privind obţinerea unui xantogenat de celuloză stabil prezintă de asemenea un interes deosebit.

Degajarea hidrogenului sulfurat şi a sulfurii de carbon, în procesul de formare a mătăsii viscoză, în cazul filării centrifugale fără plastifianţi, se pot urmări în tabelele XVII.1 şi XVII.2.

Cantitatea de sulfură de carbon aflată pe fibră variază funcţie de numărul total, de viteza de filare, de gradul de maturaţie al viscozei etc. În cazul plastifierii cu apă la 80—90 °C are loc o degajare suplimentară de sulfură de carbon şi cantitatea acesteia rămasă în fibră scade.

Din tabelul XVII.2 reiese că, la obţinerea fibrelor cord pe maşina centrifugală rămîne în firul care se scoate din centrifugă pînă la 4—5%

TABELUL XVII.1

Degajarea CS_2 şi a H_2S la filarea centrifugală a mătăsii

Locul unde se degajează gazele	Sulfura de carbon		Hidrogen sulfurat	
	în kg la 100 kg mătase	în % din cantitatea intrată la filat	în kg la 100 kg fibre	în % din cantitatea intrată la filat
În baie	1,35	5,5	0,75	21,1
Deasupra băii (înaintea centrifugii)	3,50	13,5	2,50	70,4
În centrifugă	20,50	73,4	0,26	7,3
La staţionarea colacului în secţie	1,60	5,9	0,03	0,9
În vaporizator	0,38	1,6	0,01	0,3
Rămase în colac după vaporizare	0,02	0,1	—	—
Total	27,30	100,0	3,55	100,0

TABELUL XVII.2

Degajarea CS_2 și a H_2S la filarea mătăsii pe utilaj diferit

Locul de degajare a gazelor din fir	Mașina centrifugală				Proces continuu			
	Sulfură de carbon		Hidrogen sulfurat		Sulfură de carbon		Hidrogen sulfurat	
	kg/100 kg fibră	% din cantitatea intrată la filat	kg/100 kg fibre	% din cantitatea intrată la filat	kg/100 kg fibră	% din cantitatea intrată la filat	kg/100 kg fibră	% din cantitatea intrată la filat
În mașina de filat și deasupra băii	4,50	16,3	4,83	78,4	4,87	17,8	6,1	86,5
În baia de plastifiere	8,85	31,4	0,64	10,4	10,6	39,0	0,55	7,8
Pe mașinile de filat în colaci sau la rolele de spălat	10,50	37,2	0,68	11,0	11,6	42,5	0,41	5,8
Rămîne în fibre după mașina de filat	4,3	15,5	0,01	0,1	0,49	1,82	—	—

sulfură de carbon din greutatea fibrei, sulfură de carbon care se degajează în timpul cît colacii stau în secție, cînd sînt transportați la vaporizare etc. Pentru evitarea degajării de sulfură de carbon se recomandă o spălare suplimentară a firului în colaci cu apă fierbinte.

Pentru reducerea acțiunii vătămătoare a gazelor, în secțiile de filat, se cere :

— instalarea unui sistem puternic de absorbție și refulare în secțiile de filat ;

— capsularea mașinilor de filat și de finisat la care se degajează gaze ;

— la filarea centrifugală să nu se folosescă absorbția centralizată, ci aerul să fie aspirat din centrifuga de filat.

Gazele evacuate din secția de filat impurifică atmosfera din jurul fabricii de fibre tip viscoză. Cînd se folosește o absorbție centralizată, aceste gaze au, după datele lui V. D. Kranzfeld și B. V. Safranov, compoziția din tabelul XVII.3.

TABELUL XVII.3

Compoziția gazelor evacuate din secția de filat

Modul de obținere a firului	Concentrația, mg/m³	
	Sulfură de carbon	Hidrogen sulfurat
Mătase de pe bobine	150—200	40—50
Mătase din centrifugă	150—200	—
Fibre cord de pe mașini cu proces continuu:		
— absorbția din partea de filat	48 — 50	27—30
— absorbția din partea de finisare	500	13
— absorbția de pe rolele de uscare	8	—
Fibre cord de pe mașini centrifugale	200 -- 300	—

Pentru întreprinderi mari, din cauza concentraţiei ridicate de gaze nocive în aer, se interzice construirea de locuinţe la o distanţă mai mică decît 1—2 km de fabrică.

Acest lucru face necesară elaborarea măsurilor pentru purificarea aerului din împrejurimile fabricilor, măsuri care se referă la micşorarea cantităţii totale de gaze evacuate, oxidarea gazelor, captarea gazelor evacuate şi reducerea concentraţiei gazelor prin mărirea suprafeţei pe care sînt distribuite. Toate aceste măsuri de purificare a aerului şi micşorării toxicităţii sînt în curs de experimentare şi rezultatele vor stabili care dintre ele este mai eficace.

XVIII. Tehnologia fabricării mătăsii acetat

Fibrele de acetat de celuloză ocupă locul al doilea ca importanţă printre fibrele artificiale celulozice, datorită neinflamabilităţii, stabilităţii lor la lumină şi proprietăţilor mecanice satisfăcătoare. Spre deosebire de celelalte fibre artificiale celulozice, care în final sînt celuloză regenerată — din punct de vedere al compoziţiei chimice — fibrele acetat sînt acetilceluloză [495]. Fabricarea acetilcelulozei pe scară industrială a început în timpul primului război mondial, în scopuri militare, şi a crescut în anii următori (tabelul XVIII.1), ulterior au fost utilizate capacităţi mari pentru producerea acetilcelulozei întrebuinţate pentru obţinerea foliilor, lacurilor, a firelor şi fibrelor din acetatceluloză [496].

TABELUL XVIII.1

Producţia mondială de fibre acetat (mii tone)

Fibre	1929	1940	1945	1950	1956	1960	1963	1965
Acetat	19,9	106,0	175,0	267,7	211,0	240,0	296,0	366,4
Fibre chimice total	199,1	1 130,0	617,0	1 664,4	2 694,0	3 317,0	4 404,0	373,0
Procentul fibrelor acetat	10,0	9,4	20,3	16,1	7,8	7,3	6,7	6,6

XVIII.1. Producerea acetilcelulozei

Materia primă o constituie lintersul de bumbac sau celuloza super alfa. Lintersul de bumbac este supus unui proces de curăţire chimică, care constă în tratarea fibrei cu o soluţie de alcalii la temperatură ridicată, de obicei sub presiune, şi albirea fibrei cu soluţii de hipoclorit, peroxid de sodiu sau cu alţi oxidanţi. Prin fierbere se produce o distrugere aproape completă a peretelui primar al fibrei, care este mai puţin reactiv. În acelaşi timp se îndepărtează cea mai mare parte din incruste (grăsimi,

ceruri, substanțe pectice) și se produce o oxidare a celulozei, o scurtare a lanțului macromolecular.

După fierbere are loc albirea pentru îndepărtarea colorației cenușii și a impurităților. Concomitent se produce și o scădere suplimentară a gradului de polimerizare a celulozei. Obținerea de bumbac cu un anumit grad de polimerizare se realizează prin modificarea parametrilor, atît la fierbere, cît și la albire. Amestecul de acetilare se compune din : agenți de esterificare, catalizatori și solvenți sau diluant.

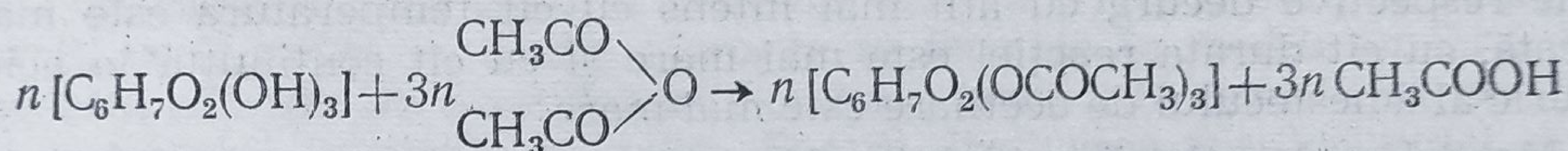
Agenții de esterificare folosiți sînt anhidrida acetică, clorura de acetil sau cetena. Acetilarea celulozei se prezintă ca o reacție clasică de esterificare a unui polialcool cu un acid :



$$R{-}OH + R'{-}COOH \rightarrow R{-}OCO{-}R' + H_2O$$

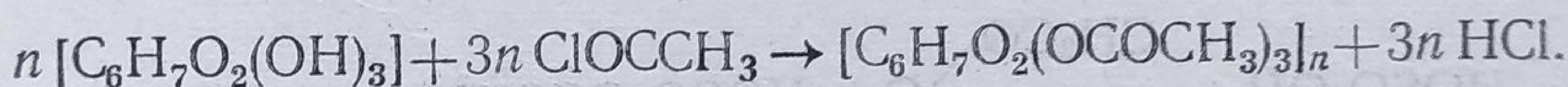
al cărui echilibru este deplasat în mod convenabil prin adăugarea în mediul de reacție a unui agent deshidratant. Pentru a obține rapid la temperaturi relativ joase, un grad de acetilare ridicat, se întrebuințează anhidrida acetică cu un catalizator și se lucrează în prezența unui diluant sau unui agent de umflare, care ușurează reacția.

În cazul folosirii anhidridei acetice drept agent de esterificare, reacția decurge în felul următor :



$$n\,[C_6H_7O_2(OH)_3] + 3n\,\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow n\,[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3] + 3n\,CH_3COOH$$

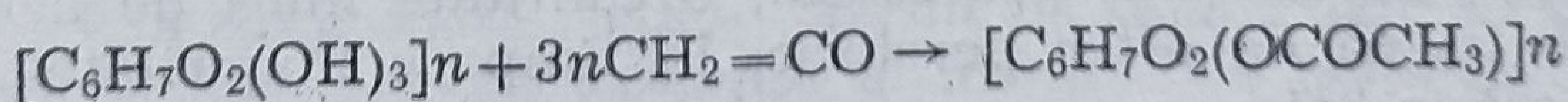
Folosind clorura de acetil, reacția de acetilare se poate reprezenta prin ecuația :



$$n\,[C_6H_7O_2(OH)_3] + 3n\,ClOCCH_3 \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3n\,HCl.$$

Acidul clorhidric pus în libertate este legat cu alcalii sau piridină. Metoda nu prezintă interes practic, din cauza randamentului scăzut (75%), duratei mari de acetilare (4—8 zile la 20 °C), și degradării intense a acetilcelulozei formate. Viteza de acetilare este puternic influențată de natura mediului de reacție.

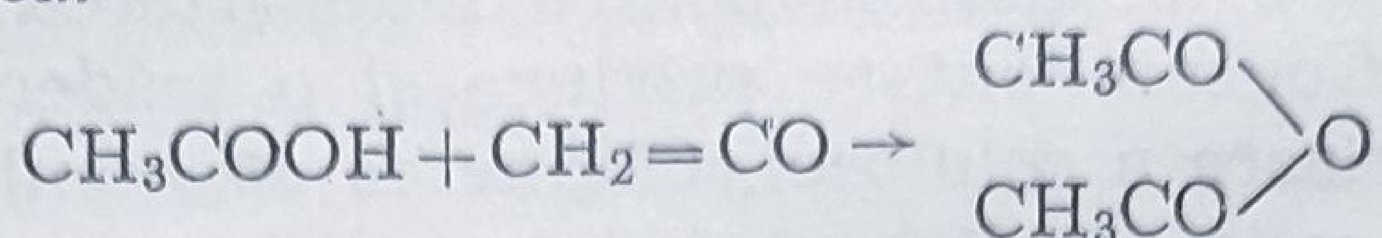
Cetena, prezintă oarecare perspective pentru că, prin acțiunea asupra celulozei ea este adiționată la grupele alcoolice cu formare de acetilceluloză.



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]n + 3nCH_2{=}CO \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)]n$$

Reacția are loc prin trecerea cetenei gazoase printr-o suspensie de celuloză în benzen sau în alți solvenți.

Mai practică pare a fi metoda de acetilare a celulozei cu cetenă în prezenţa acidului acetic. Cetena reacţionează cu acidul acetic cu formare de anhidridă acetică.



$$CH_3COOH + CH_2{=}CO \rightarrow \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O$$

În practica industrială principalul agent utilizat în acetilarea celulozei este anhidrida acetică. Din reacţie se pune în libertate acid acetic care constituie dizolvantul acetilcelulozei formate.

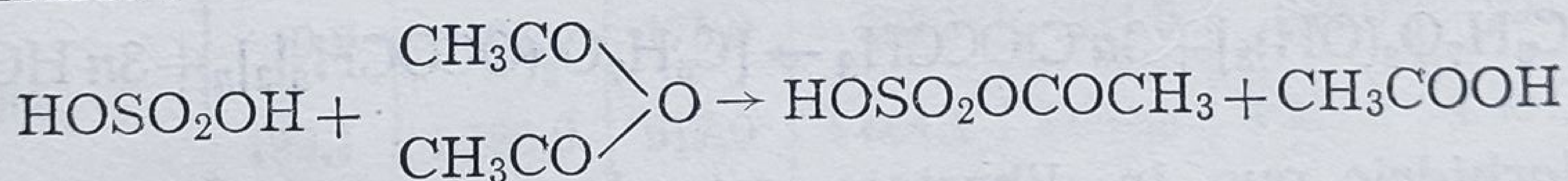
Catalizatori. Drept catalizatori ai procesului de acetilare se folosesc : acid sulfuric, acid percloric şi clorură de zinc.

Dintre toţi catalizatorii, utilizarea cea mai largă o are acidul sulfuric, folosindu-se în procent de 1—2% în raport cu greutatea amestecului de acetilare, sau 2—15% din greutatea celulozei. Poate fi întrebuinţat pentru acetilare atît în mediu eterogen cît şi în mediu omogen. Folosirea H_2SO_4 prezintă şi o serie de inconveniente şi anume :

— posibilitatea formării în procesul de esterificare a unei mici cantităţi de celuloză puţin solubilă. Acest lucru impune efectuarea unui proces special de stabilizare a acetilcelulozei.

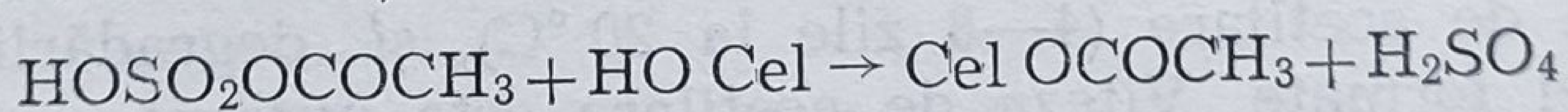
— prezenţa acidului sulfuric în amestecul de acetilare determină posibilitatea degradării şi acetolizei în cursul procesului de acetilare. Procesele respective decurg cu atît mai intens cu cît temperatura este mai ridicată, cu cît durata reacţiei este mai mare şi cu cît conţinutul în acid sulfuric al amestecului de acetilare este mai mare.

Mecanismul acţiunii acidului sulfuric în procesul de acetilare nu a fost încă lămurit. S-a emis ipoteza că la acetilarea celulozei cu anhidridă acetică în prezenţa H_2SO_4, se formează ca produs intermediar acidul acetil sulfuric :



$$HOSO_2OH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O \rightarrow HOSO_2OCOCH_3 + CH_3COOH$$

Acest acid este instabil şi se descompune prin reacţia cu celuloza :



$$HOSO_2OCOCH_3 + HO\ Cel \rightarrow Cel\ OCOCH_3 + H_2SO_4$$

Spre deosebire de acidul sulfuric, acidul percloric $HClO_4$, folosit drept catalizator, nu formează esteri cu celuloza. Este un catalizator activ folosindu-se 0,5—1% din greutatea celulozei. La începutul acetilării aproape întreaga cantitate de acid percloric este fixată la celuloză în stare de compus de adiţie. La sfîrşitul procesului, o cantitate mică de acid percloric rămîne sub formă de ester percloric, în timp ce majoritatea se găseşte în stare liberă în baie.

Clorura de zinc ($ZnCl_2$) este un catalizator mult mai puţin activ. Pentru acetilarea celulozei în decurs de 4—8 ore trebuie folosită clorură

de zinc în proporţie de 80—100% faţă de celuloză, fapt care determină necesitatea de recuperare ulterioară.

Un avantaj al $ZnCl_2$ este degradarea mai redusă a acetilcelulozei formate, ceea ce face posibilă esterificarea la temperatură mai ridicată (50—70 °C), deci se pot acetila particule mult mai mari.

Al doilea avantaj al $ZnCl_2$ este lipsa unor produse secundare care scad stabilitatea acetilcelulozei obţinute. Acest rezultat poate fi atins şi cînd se foloseşte acidul percloric.

În ce priveşte problema mecanismului de acţiune a clorurii de zinc în procesul de acetilare, există date conform cărora clorura de zinc formează cu acidul acetic un complex $(ZnCl_2OCOCH_3)$ H. Ţinînd seama de consumul mare de clorură de zinc necesară la acetilare şi dificultăţile recuperării se poate trage concluzia că în condiţii industriale folosirea $ZnCl_2$ nu este indicată.

Drept catalizatori se pot întrebuinţa şi alţi compuşi chimici, de exemplu clorura de sulfuril (SO_2Cl_2) şi acidul fluorhidric.

Dizolvantul sau diluantul. Natura componentului al treilea al amestecului de acetilare este determinată de condiţiile în care are loc procesul de esterificare. Adăugarea unui solvent — la acetilarea în mediu omogen — sau a unui diluant — la acetilarea în mediu eterogen este necesară, pentru asigurarea hidromodulului băii de acetilare.

În cazul în care agentul introdus dizolvă triacetilceluloza, reacţia de acetilare începută în mediu eterogen se termină în mediu omogen. Dacă agentul adăugat nu dizolvă acetilceluloza, reacţia de esterificare se începe şi se termină în mediu eterogen. Pentru dizolvarea acetilcelulozei se utilizează frecvent acidul acetic, clorura de metilen şi dicloretanilul.

La acetilarea în mediu eterogen se foloseşte de obicei, ca diluant benzenul sau toluenul.

XVIII.2. Regulile procesului de acetilare a celulozei

Faţă de regulile generale care sînt caracteristice sintezelor tuturor tipurilor de esteri ai celulozei, obţinerea acetaţilor de celuloză este caracterizată de un număr de aspecte speciale :

1 — nu se poate obţine acetilceluloza cu grad ridicat de substituţie sub acţiunea acidului acetic. Se utilizează, prin urmare, alţi agenţi de esterificare : clorură de acetil, anhidridă acetică şi cetena.

2 — reacţia de esterificare cu anhidridă acetică este ireversibilă, prin urmare, este imposibil să se regleze gradul de esterificare în procesul de acetilare aşa cum se face de exemplu la nitrare. Ca rezultat al acetilării se obţine triacetat de celuloză. În scopul obţinerii acetilcelulozei solubile în acetonă, se obţine iniţial triacetatul de celuloză şi ulterior o parte din grupele acetil se saponifică în mediu omogen.

3 — acetilarea celulozei începe întotdeauna în mediu eterogen şi în final, funcţie de compoziţia amestecului de acetilare, avem un mediu omogen sau eterogen.

4 — de un interes considerabil este acetilarea celulozei cu cetenă, deoarece se obţine în cantităţi mari ca produs intermediar în sinteza acidului acetic din acetonă. Metoda de fabricare a fibrei acetat prin acetilarea fibrelor de viscoză cu vapori de anhidridă acetică, folosită recent de cercetătorii japonezi, prezintă un interes deosebit.

XVIII.2.1. *Acetilarea în mediu eterogen*

Această metodă este utilizată numai pentru producerea triacetatului de celuloză, ordinea operaţiilor fiind următoarea :

— Activarea celulozei ;
— Acetilarea ;
— Presarea — filtrarea — regenerarea acidului acetic ;
— Spălarea cu diluant ;
— Îndepărtarea diluantului ;
— Spălarea cu apă ;
— Presare — filtrare ;
— Uscare.

În prezent din triacetatul de celuloză se fabrică numai o cantitate mică de fibre, folosindu-se ca amestec de acetilare 40—45% anhidridă acetică, 15—25% acid acetic, aproximativ 35% diluant (benzen, toluen sau tetraclorură de carbon) şi catalizator (acid percloric, 0,5—1% din greutatea celulozei). Raportul de flotă folosit este de 15—20. După acetilare, amestecul epuizat este separat de triacetatul de celuloză prin centrifugare şi diluantul este recuperat. Durata esterificării este considerabil mai mică decît acetilarea pe şarje în mediu omogen, ajungînd 2—3 ore. Triacetatul de celuloză este spălat cu apă, presat şi uscat.

XVIII.2.2. *Acetilarea în mediu omogen*

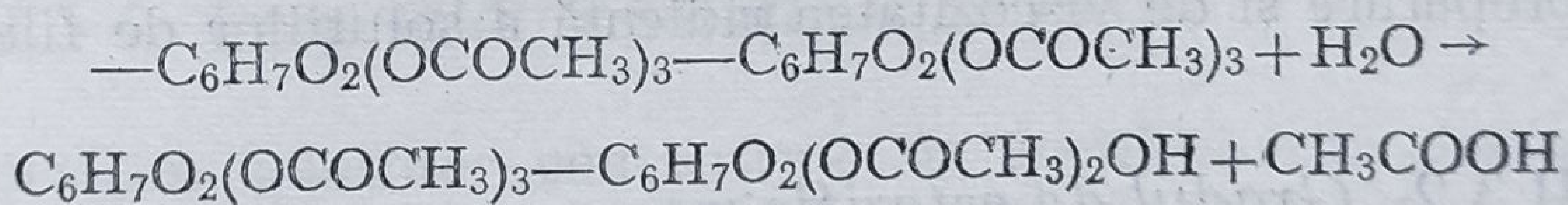
Ordinea operaţiilor în procesul tehnologic de obţinere pe cale industrială a acetilcelulozei prin esterificarea în mediu omogen este următoarea :

— Activarea celulozei ;
— Acetilarea ;
— Saponificarea parţială ;
— Precipitarea acetilcelulozei — regenerarea acidului acetic ;
— Spălarea ;
— Presarea sau filtrarea ;
— Uscarea.

La esterificarea în mediul omogen, se utilizează ca solvent al triacetatului de celuloză clorura de metilen. Acidul acetic singur, face imposibilă acetilarea celulozei, producînd supraîncălziri locale care conduc la degradarea celulozei și apoi a acetilcelulozei rezultate. Utilizarea clorurei de metilen drept component principal al amestecului de solvenți (amestecul conține acid acetic folosit la activarea celulozei și cel produs în acetilare) conduce la o creștere considerabilă a volumului aparatului și acesta se poate încărca cu pînă la 3 tone de celuloză. Această comportare se datorește faptului că punctul de fierbere a clorurii de metilen este de 41 °C și nu există supraîncălziri în diferite zone ; excesul de căldură fiind preluat de clorura de metilen, care se evaporă și apoi se condensează într-un condensator cu reflux. Durata acetilării este de 8—10 ore. iar acetilarea se efectuează în aparate cu acțiune discontinuă, confecționate din oțel inoxidabil, prevăzute cu un agitator puternic și manta de răcire. Cantitatea de anhidridă acetică în amestecul de acetilare este aproximativ 300%, în timp ce aceea a solventului este de 500—600% din greutatea celulozei. Cantitatea de acid sulfuric catalizator este de 1—10% din greutatea celulozei. Cantitatea totală a amestecului de acetilare depășește pe cea a celulozei în greutate cu un factor de 8—9. Acetilarea se efectuează la temperatură de pînă la 40—45 °C.

Acetilarea celulozei într-un mediu omogen poate fi efectuată nu numai prin procedeul discontinuu, ci și prin cel continuu. Au fost propuse pentru ultima metodă un număr de variante care au avantaje economice și tehnologice ; unele dintre acestea au găsit în ultimii ani aplicație practică.

Așa cum reiese din schema prezentată, succesiunea operațiilor depinde de faptul dacă produsul final de reacție este triacetatul de celuloză sau acetilceluloza solubilă în acetonă (parțial saponificată). În obținerea triacetatului de celuloză completarea acetilării este urmată de precipitare, spălare și uscare. La fabricarea acetatului de celuloză parțial saponificat este esențial să se efectueze saponificarea parțială a triacetatului de celuloză care are loc în prezența apei și a unui catalizator :



$$—C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3—C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 + H_2O \rightarrow$$

$$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3—C_6H_7O_2(OCOCH_3)_2OH + CH_3COOH$$

În aceste condiții are loc simultan saponificarea esterilor sulfat instabili ai celulozei.

Conținutul mai mare de apă în amestecul de saponificare conduce la o reacție mai rapidă dar mai puțin uniformă. Cantitatea de apă din soluția de acetilceluloză în amestecul de acetilare în timpul saponificării nu trebuie se depășească 15%. Acidul sulfuric în cantitate de 15% din greutatea inițială a celulozei se utilizează drept catalizator al reacției de saponificare. Durata saponificării depinde de conținutul cerut de acid acetic combinat în acetilceluloză și de temperatură. La 40—45 °C durată

saponificării pentru a obţine o acetilceluloză solubilă în acetonă este de 8—10 ore. Saponificarea poate fi efectuată discontinuu într-o singură unitate şi continuu, în mod obişnuit în diferite unităţi.

După saponificare, acetilceluloza este precipitată din soluţie cu ajutorul apei sau acidului acetic diluat. Concentraţia acidului acetic după precipitare este de 30—40%. Concentraţii mai mici ale acidului acetic în soluţie după precipitare conduc la un conţinut crescut de fracţii cu greutate moleculară scăzută în produsul final şi la dificultăţi în regenerarea acidului acetic. Acidul acetic este regenerat prin extracţie cu ajutorul diferiţilor reactivi în special acetat de etil cu care formează un amestec azeotrop.

După extracţia completă, acest reactiv este distilat şi utilizat în ciclul următor de extracţie, în timp ce acidul acetic este distilat în vid. Acidul acetic concentrat este reutilizat în obţinerea acetilcelulozei sau a anhidridei acetice.

Celuloza precipitată este spălată în contracurent cu apă, presată şi uscată. Aceste operaţii se efectuează discontinuu (centrifuge, uscătoare sub vid), şi aparate continue (centrifuge cu funcţionare continuă, sau prese cu role, uscătoare tunel etc.).

XVIII.3. Proprietăţile principale ale acetilcelulozei

XVIII.3.1. *Masa moleculară*

Gradul de polimerizare al macromoleculelor de acetilceluloză utilizate în obţinerea de fibre este în mod obişnuit 250—300. O creştere suplimentară a gradului de polimerizare pînă la o limită dată creşte rezistenţa la întindere a fibrelor care rezultă precum şi rezistenţa lor la purtare şi la deformare multiplă. O oarecare creştere suplimentară a gradului de polimerizare este prin urmare foarte bună dacă nu ţinem seama de dificultăţile de preparare şi de viscozitatea ridicată a soluţiilor de filare.

XVIII.3.2. *Gradul de esterificare*

Aşa cum s-a arătat la fabricarea fibrelor se folosesc două tipuri de acetilceluloză care diferă prin gradul lor de esterificare. La acetilceluloza solubilă în acetonă, pentru fiecare 100 de unităţi elementare 230—250 grupe hidroxil din 300 posibile sînt substituite prin grupe acetil ; aceasta corespunde la un conţinut de acid acetic legat de 53,5—56%. În triacetilceluloza dizolvată în clorură de metilen şi alcool, fiecare 100 de unităţi elementare conţin 290—295 de grupe acetil (conţinut de acid acetic combinat 61,5—62,5%).

O schimbare în gradul optim de substituţie modifică solubilitatea acetilcelulozei şi creşte viscozitatea soluţiilor de filare conducînd astfel la dificultăţi în filtrarea soluţiilor şi la formarea fibrelor.

XVIII.3.3. *Omogenitatea chimică şi fizică*

Aceste proprietăţi ale acetilcelulozei nu se determină în mod obişnuit în practica industrială (cu excepţia conţinutului de fracţiuni cu greutate moleculară scăzută) datorită complexităţii şi duratei analizelor; totuşi, ele exercită o influenţă decisivă asupra proprietăţilor soluţiilor, formării şi calităţii fibrelor.

Proprietăţile soluţiilor de acetilceluloză cu valori medii egale ale numărului de grupe acetil diferă adesea foarte mult, depinzînd de distribuţia uniformă a grupelor acetil şi hidroxil. Este natural ca omogenitatea chimică să fie de o importanţă deosebită pentru celuloza incomplet esterificată.

Eterogenitatea chimică este determinată prin dizolvarea fracţionată sau precipitarea acetilcelulozei în solvenţi care dizolvă acetilceluloza cu valori scăzute ale gradului de substituţie (alcoolul etilic la temperaturi mari) sau cu valori mari (clorura de metilen).

Eterogenitatea fizică este determinată prin precipitarea fracţionată sau dizolvarea cu ajutorul reactivilor a căror acţiune de dizolvare se modifică în funcţie de masa moleculară a acetilcelulozei.

Prezenţa fracţiilor cu greutate scăzută (cu grad de polimerizare sub 100—120) produce dificultăţi particulare în obţinerea fibrei şi înrăutăţeşte calitatea ei. Conţinutul acestor fracţiuni nu trebuie să depăşească 5%. Această fracţie se determină în acetilceluloza parţial saponificată prin dizolvarea ei într-un amestec de acetonă (55%) — apă (45%) la temperatura camerei.

XVIII.3.4. *Proprietăţile soluţiilor de filare*

Proprietăţile soluţiilor concentrate de acetilceluloză depind într-un grad considerabil de masa moleculară, gradul de esterificare şi de omogenitatea lor chimică şi fizică. Aceşti indicatori afectează solubilitatea acetilcelulozei şi viscozitatea soluţiilor ei.

XVIII.3.5. *Stabilitatea termică*

Descompunerea acetilcelulozei la temperaturi mari depinde de prezenţa în acetilceluloză a unor cantităţi mici de esteri sulfurici care se saponifică la temperaturi mai mari. Acidul sulfuric eliberat în saponifi-

carea acestor esteri produce descompunerea acetilcelulozei şi conduce la înnegrirea ei. Înnegrirea acetilcelulozei se produce la temperaturi de peste 210 °C.

Aciditatea mare are un efect nefavorabil care se manifestă în coroziunea pipelor şi aparaturii, introducerea sărurilor de fier în soluţii precum şi într-un conţinut mare de cenuşă în acetilceluloză care, dacă se datoreşte sărurilor sau hidroxizilor metalelor bivalente, creşte viscozitatea soluţiilor concentrate de acetilceluloză.

XVIII.4. Fabricarea firelor de mătase acetat

Stadiile principale ale procesului tehnologic de producere a firului acetat sînt : prepararea soluţiei de filare, filarea, răsucirea şi rebobinarea firului.

XVIII.4.1. *Prepararea soluţiei de filare*

În scopul realizării proprietăţilor uniforme la soluţiile de filare şi la fibrele obţinute, acetilceluloza din diferite şarje se amestecă înainte de a fi dizolvată.

În practică, solventul utilizat în producerea filamentelor este un amestec de clorură de metilen cu alcool etilic (9 : 1) pentru obţinerea celor triacetat sau un amestec de acetonă şi apă (96 : 4) sau acetonă şi alcool etilic (85 : 15) pentru cele din acetilceluloză parţial saponificată. Utilizarea amestecului acetonă—apă simplifică procesul şi permite să se obţină soluţii de filare mai puţin vîscoase (cînd se foloseşte acetilceluloză care conţine 54—55% acid acetic combinat). Prezenţa unui al doilea component în amestecul de solvenţi scade viscozitatea soluţiilor de filare ale acetilcelulozei.

Concentraţia acetilcelulozei parţial saponificate în soluţiile de filare este 24—25%, în timp ce concentraţia triacetilcelulozei destinată proceedeelor în stare uscată este de 26—34%.

Acetilceluloza se dizolvă în aparate verticale sau orizontale (dizolvoare) cu agitatoare cu palete sau elice şi mantale de încălzire. Durata dizolvării n aparate discontinue nu depăşeşte 8 ore. Soluţia de filtrare este purificată de impurităţile mecanice şi particulele de gel prin filtrare de trei, patru ori. Materialele cele mai larg folosite pentru filtrare sînt bumbacul precum şi tipuri speciale de hîrtie. După filtrare, aerul trebuie îndepărtat cu grijă din soluţie. Dacă se previne intrarea aerului în timpul preparării soluţiei de filare, durata dezaerării se reduce. De exemplu, într-un număr de instalaţii soluţia este alimentată continuu în vase intermediare şi separată continuu pentru filare. Cînd se efectuează o dezaerare specială durata operaţiei nu depăşeşte 6—8 ore.

De notat că, spre deosebire de soluțiile de viscoză și cuproamoniacale cele de acetilceluloză sînt stabile, adică rămîn practic neschimbate în timp. Prin urmare, durata preparării soluțiilor de filare și tratamentul termic (în soluție sau la filtrare) nu modifică proprietățile lor.

XVIII.4.2. *Filarea firului acetat*

În principiu se poate produce fir de acetat de celuloză din topitură sau din soluție. Metoda producerii fibrei acetat din topitură, deși nu necesită un timp prea lung pentru prepararea soluției de filare și regenerarea solvenților, nu a depășit pînă acum stadiul cercetărilor de laborator [497]. De altfel topirea acetilcelulozei este însoțită de degradarea ei termică și deci pentru a diminua degradarea termică ar trebui utilizată acetilceluloza cu un punct de topire sub temperatura ei de descompunere și care să nu conțină urme de acid acetic liber.

Una din metodele de scădere a punctului de topire constă în adăugarea unor cantități mici de plastifianți cu greutate moleculară scăzută sau mare. Plastifierea chimică se poate de asemenea obține folosind copolimerii grefați ai acetilcelulozei sau esteri micști.

Firul continuu ar putea fi obținut din acetilceluloză, fie prin procedeul umed, fie prin cel uscat de filare. Totuși firul de acetat nu se produce practic decît prin procedeul uscat. S-a cercetat posibilitatea obținerii firelor din soluții de triacetilceluloză într-un amestec de clorură de metilen și alcool metilic, folosind o baie de precipitare cu alcool metilic la temperaturi joase (—20 → —25 °C). Totuși metoda nu s-a aplicat încă industrial. La fabricarea firelor de acetat de celuloză se utilizează procedeul uscat, care prezintă avantaje economice considerabile, și anume : viteze de filare rapide, reducerea unui număr de operații tehnologice etc.

În procesul uscat, jeturi subțiri de soluție ieșite din filieră se transformă în fibre după evaporarea solventului, în timp ce se deplasează de sus în jos printr-un canal în care în contracurent se trimite aer cald. Firul rezultat este preluat de o bobină sau poate fi mai întîi răsucit.

Se folosesc diferite tipuri de mașini de filat cu circulația aerului și a fibrei în echi- sau contracurent sau combinat. La circulația în contracurent, viteza este de 500 m/s, iar înălțimea canalului de 3 m.

Regimul termic și viteza de filare depind de un număr de factori cum ar fi presiunea de vapori și punctul de fierbere al solventului, cantitatea și metoda de introducere a aerului și grosimea fibrei elementare. Astfel, în formarea fibrelor din soluții din acetilceluloză parțial saponificată în acetonă, aerul este alimentat pe la partea inferioară a canalului la temperatura de 80—85°, aceasta ducînd la separarea rapidă a solventului rezidual din fir. Deoarece căldura este utilizată în evaporarea acetonei, temperatura aerului degajat la partea superioară a mașinii se reduce la 60—65 °C. Concentrația vaporilor de solvent în amestecul de gaz-aer

De notat că, spre deosebire de soluțiile de viscoză și cuproamoniacale cele de acetilceluloză sînt stabile, adică rămîn practic neschimbate în timp. Prin urmare, durata preparării soluțiilor de filare și tratamentul termic (în soluție sau la filtrare) nu modifică proprietățile lor.

XVIII.4.2. *Filarea firului acetat*

În principiu se poate produce fir de acetat de celuloză din topitură sau din soluție. Metoda producerii fibrei acetat din topitură, deși nu necesită un timp prea lung pentru prepararea soluției de filare și regenerarea solvenților, nu a depășit pînă acum stadiul cercetărilor de laborator [497]. De altfel topirea acetilcelulozei este însoțită de degradarea ei termică și deci pentru a diminua degradarea termică ar trebui utilizată acetilceluloza cu un punct de topire sub temperatura ei de descompunere și care să nu conțină urme de acid acetic liber.

Una din metodele de scădere a punctului de topire constă în adăugarea unor cantități mici de plastifianți cu greutate moleculară scăzută sau mare. Plastifierea chimică se poate de asemenea obține folosind copolimerii grefați ai acetilcelulozei sau esteri micști.

Firul continuu ar putea fi obținut din acetilceluloză, fie prin procedeul umed, fie prin cel uscat de filare. Totuși firul de acetat nu se produce practic decît prin procedeul uscat. S-a cercetat posibilitatea obținerii firelor din soluții de triacetilceluloză într-un amestec de clorură de metilen și alcool metilic, folosind o baie de precipitare cu alcool metilic la temperaturi joase (—20 → —25 °C). Totuși metoda nu s-a aplicat încă industrial. La fabricarea firelor de acetat de celuloză se utilizează procedeul uscat, care prezintă avantaje economice considerabile, și anume: viteze de filare rapide, reducerea unui număr de operații tehnologice etc.

În procesul uscat, jeturi subțiri de soluție ieșite din filieră se transformă în fibre după evaporarea solventului, în timp ce se deplasează de sus în jos printr-un canal în care în contracurent se trimite aer cald. Firul rezultat este preluat de o bobină sau poate fi mai întîi răsucit.

Se folosesc diferite tipuri de mașini de filat cu circulația aerului și a fibrei în echi- sau contracurent sau combinat. La circulația în contracurent, viteza este de 500 m/s, iar înălțimea canalului de 3 m.

Regimul termic și viteza de filare depind de un număr de factori cum ar fi presiunea de vapori și punctul de fierbere al solventului, cantitatea și metoda de introducere a aerului și grosimea fibrei elementare. Astfel, în formarea fibrelor din soluții din acetilceluloză parțial saponificată în acetonă, aerul este alimentat pe la partea inferioară a canalului la temperatura de 80—85°, aceasta ducînd la separarea rapidă a solventului rezidual din fir. Deoarece căldura este utilizată în evaporarea acetonei, temperatura aerului degajat la partea superioară a mașinii se reduce la 60—65 °C. Concentrația vaporilor de solvent în amestecul de gaz-aer

evacuat din canal este mai scăzută decît limita inferioară la care devine explozibilă (pentru acetonă această limită inferioară este 62 mg/l).

În filarea fibrei triacetat prin procedeul uscat temperatura amestecului de gaz—aer este mai scăzută.

Viteza de filare a firului prin procesul uscat şi în particular a aceluia de acetat este mare — 400 pînă la 600 m/min.

Regenerarea solventului în fabricarea firelor acetat se realizează prin adsorbţia amestecului gaz-aer pe cărbune şi distilarea amestecului apă-solvent care se formează după desorbţie în coloane de fracţionare.

XVIII.4.3. *Tratarea firului acetat*

Pentru a uşura operaţiile textile fibrele sînt uleiate. Suprafaţa tratată a fibrei este mai puţin electrizabilă, are un coeficient mai mic de frecare şi este mai compactă.

De regulă firul acetat este produs cu o răsucire mică, care nu depăşeşte 80 tors/m.

XVIII.5. **Producerea fibrelor scurte acetat**

Fibrele acetat se obţin atît prin procedeul uscat cît şi prin cel umed (din triacetat de celuloză) şi prin acetilarea fibrelor de viscoză.

XVIII.5.1. *Filarea fibrelor scurte prin procedeul uscat*

Obţinerea fibrelor scurte se poate realiza pe aceleaşi maşini utilizate pentru firul textil, viteza de filare fiind puţin redusă şi numărul orificiilor filierei fiind mai mare de 5—10 ori comparativ cu numărul orificiilor filierelor întrebuinţate la obţinerea firelor. Şuviţele fibrilare de la fiecare loc de filare sînt uleiate, colectate într-un singur cablu, ondulate prin încreţire mecanică şi tăiate la o lungime dată, funcţie de lungimea fibrelor naturale de lînă sau bumbac.

XVIII.5.2. *Producerea fibrelor scurte prin procedeul umed*

În ultimul timp, se aplică pe scară largă obţinerea fibrelor scurte prin procedeul umed, utilizînd ca solvenţi clorura de metilen sau acidul acetic şi utilizînd filiere cu un număr de 10 000 orificii, şi chiar mai mare. Astfel, fibra Arnel 60, care prezintă unele avantaje comparative cu fibra acetat primar, produsă prin procedeul uscat [499] este obţinută

în SUA prin procedeul umed, coagulînd soluția de triacetat de celuloză în clorură de metilen.

Soluțiile de triacetilceluloză obținute după acetilarea în mediu omogen pot fi utilizate direct pentru obținerea fibrelor scurte prin procedeul umed. Pentru a preveni o diminuare a masei moleculare și a gradului de esterificare a acetilcelulozei, soluția este stabilizată prin neutralizarea acidului mineral folosit drept catalizator, cu acetat de sodiu, uree sau altă bază organică. Înaintea filării soluția este supusă unei filtrări triple și dezaerării. După filare, fibra este întinsă cu 20—40%, clătită, încrețită, tăiată și uscată. Procesul de obținere a fibrei direct din soluția de acetilceluloză în amestecul de acetilare are avantaje economice considerabile, deoarece numărul de operații tehnologice este mult redus, nefiind necesară precipitarea, spălarea și uscarea în obținerea triacetatului de celuloză și nici destrămarea și dizolvarea triacetilcelulozei în obținerea fibrei acetat. Se utilizează o instalație de recuperare a solventului în loc de două. Consumul de solvent este redus considerabil.

Alegerea compoziției băii de precipitare în filare depinde de natura solventului utilizat în acetilare. Astfel, cînd solventul este clorura de metilen, se poate utiliza alcool în compoziția băii de precipitare, de exemplu, etilenglicolul [500] sau alcoolul izopropilic [501].

Cînd solventul utilizat este acidul acetic, baia de precipitare poate fi apă, sau mai bine o soluție apoasă de acid acetic [502]. Baia de precipitare poate conține și un amestec al unor săruri.

Producerea fibrelor scurte dintr-o soluție de acetilceluloză în mediu de acetilare conduce la fibre ale căror proprietăți nu sînt inferioare celor obținute prin filare uscată.

XVIII.6. Acetilarea fibrelor scurte tip viscoză

Această metodă este utilizată în Japonia pentru a obține așa-numita fibră Alon [503]. Fibrele de viscoză obținute din celuloză cu un conținut ridicat de α-celuloză și cu un grad mare de polimerizare se tratează cu o soluție apoasă de sare și se usucă. Sarea (obișnuit CH_3COONa) este un catalizator în acetilarea ulterioară [504, 505].

Acetilarea continuă se efectuează prin intermediul vaporilor anhidridei acetice la temperaturi ridicate (40—150 °C). Utilizarea unor astfel de temperaturi este posibilă datorită folosirii sărurilor drept catalizatori în locul acizilor minerali, ultimii producînd degradarea celulozei la temperaturi ridicate. După acetilare, fibra conține 50—52% acid acetic combinat. Fibra este apoi spălată cu apă, albită, uleiată și uscată. Avantajele tehnologice și economice ale acestei metode de obținere a fibrelor scurte acetat sînt importante [506, 507].

XVIII.7. Proprietăţile fibrelor acetat

XVIII.7.1. *Rezistenţa la rupere*

Firele triacetat şi acetat obţinute prin procedeul uscat au aproape aceeaşi rezistenţă în stare uscată (1,2—1,6 g/den). Cauzele care duc la o rezistenţă scăzută sînt : uniformitatea insuficientă a structurii, orientarea insuficientă a macromoleculelor şi gradul de polimerizare scăzut al acetilcelulozei în fibrele acetat. Rezistenţa fibrei Arnel 60 care are o structură mai uniformă şi un grad puţin mai mare de orientare macromoleculară este 2,0—2,2 g/den.

Scăderea rezistenţei prin umezirea fibrei acetat depinde de gradul de esterificare al acetilcelulozei. Astfel, pentru fibra de acetilceluloză parţial saponificată scăderea de rezistenţă în stare umedă este aproximativ 40%. Scăderea rezistenţei fibrei acetat (inclusiv Arnel 60) este aproximativ 20%.

XVIII.7.2. *Alungirea*

Fibrele acetat de toate tipurile (exceptînd fibrele special tratate) au o alungire la rupere de 22—30% în stare uscată şi 28—38% în stare umedă. Partea elastică a alungirii este aproximativ de două ori mai mare ca aceea a fibrei de viscoză. Aceasta este de o semnificaţie considerabilă pentru domeniile de aplicaţie ale fibrelor acetat.

Modulul de elasticitate al fibrelor triacetat şi acetat este 325 kg/mm^2 comparativ cu 186 kg/mm^2 pentru fibra de viscoză Arnel 60 are un modul de elasticitate mai mare — 570 kg/mm^2.

XVIII.7.3. *Absorbţia umidităţii, spălarea produselor*

Absorbţia umidităţii de către fibrele acetat (la $\varphi = 65\%$) ajunge la aproximativ 6—7%. În cazul fibrei triacetat cantitatea de apă absorbită pentru aceeaşi umiditate a aerului este aproximativ 4,5% înaintea tratamentului termic, şi se reduce după tratament datorită creşterii cristalinităţii la 3—3,5%.

Datorită umflării scăzute a fibrelor acetat în apă, uscarea produselor fabricate din ele este mai scurtă de 3—5 ori faţă de aceea a acelora fabricate din fibre de viscoză. Fibrele acetat (în special cele triacetat) se contractă foarte puţin la spălarea în apă caldă.

Fibrele acetat şi produsele sînt stabile la spălare, se usucă rapid şi nu necesită în mod obişnuit călcarea. Un mare avantaj al fibrei triacetat constă în faptul că îşi menţin rezistenţa lor după spălări repetate [508].

XVIII.7.4. *Stabilitatea la abraziune și deformare multiplă*

Fibrele acetat uscate au o stabilitate scăzută la abraziune, aproape jumătate din aceea a fibrei de viscoză. Ele sînt mai puțin rezistente la deformarea multiplă decît cele de viscoză. Stabilitatea în stare umedă este de o mare importanță în condițiile actuale de utilizare (de ex. în timpul spălării). În ceea ce privește această proprietate, fibra triacetat depășește fibra obținută din acetatul de celuloză parțial saponificat, precum și pe cea de viscoză.

Fibrele Alon și Arnel 60 au o mai mare stabilitate la abraziune și o mai bună rezistență la deformarea multiplă față de alte tipuri de fibre acetat.

XVIII.7.5. *Rezistența la temperaturi ridicate și stabilitatea la lumină*

Fibra acetat termoplastică începe să se deformeze la peste 140—150 °C. Din acest motiv temperatura de călcare a fibrei din acetilceluloză parțial saponificată nu trebuie să depășească 115—120 °C. Temperatura de călcare a fibrei triacetat este 190°C și după tratament termic poate fi crescută la 220 °C. Fibra triacetat are o stabilitate termică ridicată. Astfel după 2—3 săptămîni de expunere la 130 °C, fibra triacetat tratată termic are 68% din rezistența ei inițială în timp ce bumbacul are 38, iar naylonul numai 20% [509]. Fibra acetat, în particular cea triacetat, are o stabilitate ridicată la lumină depășind în această privință naylonul, viscoza și bumbacul.

XVIII.7.6. *Densitatea*

Greutatea specifică a fibrelor acetat de diferite tipuri variază între 1,28 și 1,34 g/cm^3 și este astfel mai mică ca aceea a fibrelor din viscoză (1,50—1,53).

XVIII.7.7. *Vopsirea fibrelor acetat*

În practică coloranții de dispersie sînt cei mai larg utilizați pentru vopsirea fibrelor acetat. Dificultățile întîlnite în vopsirea fibrelor acetat cu coloranții utilizați pentru fibrele celulozice se datoresc umflării mai reduse a fibrelor acetat în apă, prezenței unor cantități mici de grupe

hidroxil libere şi posibilităţii de saponificare a acetilcelulozei cînd se utilizează solvenţi acizi sau alcalini, în particular la temperatură ridicată.

Majoritatea coloranţilor de dispersie sînt derivaţi azo sau de antrachinonă. Aceştia nu se dizolvă în apă, dar pot fi dispersaţi în ea.

Fibra triacetat poate fi colorată la temperaturi mai mari (pînă la 110—115 °C) la un *p*H de pînă la 9,5. Colorarea fibrei triacetat în culori închise se efectuează sub presiune în prezenţa mordanţilor care produc umflarea fibrei.

În ultimii ani, o cantitate mare de fibre acetat se colorează în procesul de preparare a soluţiilor pentru filare. Această metodă are un număr de avantaje economice comparativ cu vopsirea în instalaţiile de la finisare. Colorantul poate fi adăugat direct solventului (în obţinerea de mătase colorată la o culoare dată, după o lungă perioadă de timp) sau în aparate speciale pentru a fi amestecat cu soluţia de filare înaintea filării ; ultima metodă face posibilă creşterea sortimentului de culori şi schimbarea lor mai frecvent.

Fibra necolorată se produce mată cu adaos de TiO_2 (0,5—2% din greutatea acetilcelulozei).

XVIII.8. Utilizările fibrelor acetat

Principala utilizare a fibrelor acetat este în producerea bunurilor de larg consum [496]. Se confecţionează din mătase acetat diferite produse : cămăşi bărbăteşti, bluze şi îmbrăcăminte de damă, lenjerie de corp, cravate, costume de baie, haine, costume de sport etc. După diferenţele în proprietăţi ale fibrelor acetat, fiecare din ele au domenii specifice de aplicaţie.

Fibrele scurte acetat se utilizează în amestec cu alte fibre. Prin amestecare cu fibră de viscoză se poate creşte rezistenţa la şifonare a produselor. Utilizarea în amestec cu alte fibre face posibilă obţinerea unor efecte de culoare datorită colorării diferite. În industrie, fibrele acetat se utilizează pentru cabluri.

XVIII.9. Modificarea proprietăţilor fibrelor acetat

XVIII.9.1. *Modificarea structurală*

O metodă de modificare structurală care este larg folosită este schimbarea structurii fibrei triacetat prin tratament termic. Produsele din fibre triacetat suferă în general un tratament termic care are ca rezultat o

creştere a cristalinităţii şi o scădere a tensiunilor interne în fibră. Fibra triacetat devine mai stabilă termic, dobîndeşte abilitatea de a-şi menţine mai bine forma (plisare şi încreţire) şi îşi îmbunătăţeşte rezistenţa la şifonare şi contracţie după tratare umedă.

Fibra sau produsele se tratează termic cu aer cald (180—220 °C) timp de 1—4 min (depinzînd de temperatură). Produsele din triacetat pot fi încălzite cu cilindrii calzi, abur sau apă sub presiune, radiaţii infraroşii şi cu ajutorul altor metode.

Posibilităţile de creştere a rezistenţei fibrelor acetat prin creşterea orientării macromoleculelor sau agregatelor macromoleculare au fost investigate în ultimii ani. Aceste cercetări au condus la rezultate pozitive la fibrele Arnel 60 şi Alon.

O creştere în rezistenţă a fibrelor acetat se obţine prin schimbarea condiţiilor în care filamentul este filat. Astfel prin filarea lentă şi întinderea fibrei uscate cercetătorii japonezi au obţinut fibre foarte rezistente în condiţii experimentale [510]. Fibrele se obţin dintr-o soluţie de 30% acetilceluloză în acetonă trecută printr-un canal care conţine o concentraţie mare în vapori de solvent (sub limita superioară la care devine explozivă). Fibra obţinută are o rezistenţă de 6,60 g/den pentru o alungire de 29%. Dezvoltarea ulterioară a acestei noi metode de obţinere a fibrei acetat poate conduce la rezultate interesante şi importante din punct de vedere practic.

Firul acetat cu tenacitate ridicată poate fi obţinut prin întinderea filamentului plastifiat cu 200—300%. Această întindere se efectuează într-o atmosferă de abur sub presiune la 130—145 °C.

Se obţine un filament (fibra elementară este de 0,7—1 den) cu o rezistenţă de 4,5—5 g/den. Saponificarea ulterioară conduce la hidrat celuloză cu rezistenţă ridicată — fibra Fortisan. Pentru o alungire mică de 6—7% se atinge o rezistenţă de 9 g/den. Datorită rezistenţei fibra poate fi utilizată pentru un număr de produse tehnologice.

Fibrele acetat sînt termoplastice, prin urmare se pot obţine din ele fire cu răsucire falsă (de tip Helanca elastică).

Cantităţi mici de aditivi care îmbunătăţesc unele proprietăţi ale fibrelor acetat pot fi introduse atît în soluţia de filare a acetilcelulozei înaintea obţinerii fibrei cît şi în procesul de finisare.

Investigaţiile au arătat că introducerea unor cantităţi mici (pînă la 2% din greutatea fibrei) de compuşi ca amine aromatice sau fenoli în soluţia de acetilceluloză creşte stabilitatea la lumină a fibrelor acetat [511].

Prezenţa cantităţilor mici de compuşi care scad degradarea fotoxidativă a acetilcelulozei în fibra acetat, ca de exemplu 2,4-dioxibenzochinona, difenilamina, şi β-naftilamina creşte considerabil stabilitatea la lumină. Similar, se pot introduce în fibrele acetat agenţi antistatici care scad capacitatea de electrizare.

XVIII.10. Producerea fibrelor din amestecuri de acetilceluloză cu polimeri sintetici

O condiţie esenţială pentru obţinerea unor astfel de fibre este solubilitatea uşoară a polimerului sintetic într-unul din solvenţii acetilcelulozei şi compatibilitatea polimerilor.

Astfel cercetătorii americani au obţinut fibre dintr-un amestec de soluţie de acetat de celuloză parţial saponificată şi poliacrilonitril în dimetilformamidă prin filare la 140—180 °C [512]. Cînd amestecul conţine cel puţin 40% acetilceluloză, proprietăţile fibrei sînt intermediare între cele ale fibrei acetat şi ale fibrei de poliacrilonitril şi depind de cantităţile relative ale componenţilor.

Cercetătorii sovietici [513] au obţinut fibre din soluţii cu acetonă ale policlorurii de vinil şi acetilcelulozei, parţial saponificate denumite Acetoclorin. Fibra Acetoclorin este rezistentă la foc şi mai stabilă termic decît fibra din PVC (Clorin). Temperatura de contracţie a fibrei Acetoclorin este mai mare cu 20—25% decît la fibra Clorin.

Utilizarea soluţiilor din amestecuri de polimeri este mai dificilă într-un număr de cazuri datorită incompatibilităţii polimerilor (se separă în straturi). Prin urmare, se poate măsura precis şi amesteca soluţiile de doi sau mai mulţi polimeri într-un aparat special, direct înainte de formarea fibrei. Compatibilitatea este îmbunătăţită prin adăugarea unei cantităţi mici de copolimer grefat al acetilcelulozei cu polimerul aceluiaşi lanţ carbonic.

XVIII.10.1 *Modificarea chimică*

Prima metodă de modificare chimică a proprietăţilor fibrelor acetat a fost obţinerea fibrelor din amestecuri de esteri celulozici cu acid acetic sau alţi acizi. Această metodă şi-a găsit aplicaţie practică.

Cercetări ulterioare de a obţine fibre din esteri micşti pot fi interesante cum s-a dovedit a fi metoda plastifierii interne a acetilcelulozei în scopul creşterii stabilităţii la deformare multiplă.

O metodă interesantă de modificare chimică a fibrelor acetat este utilizarea celulozei precolorate [514, 515] în obţinerea fibrei acetat. Celuloza este colorată cu Procion care formează compuşi chimici cu macromoleculele. Aceşti compuşi sînt stabili în timpul acetilării şi se menţin pînă cînd se obţine fibra acetat finisată.

Cel mai promiţător proiect de obţinere a fibrelor cu noi proprietăţi este sinteza copolimerilor grefaţi ai acetilcelulozei [515]. Grefarea polimerilor sintetici poate fi efectuată pe celuloză, acetilceluloză şi fibra finisată. În primele două cazuri, alegerea componenţilor grefaţi este limitată, deoarece trebuie să se asigure solubilitatea copolimerului grefat în sol-

venţii acetilcelulozei. Totuşi un avantaj al metodei este posibilitatea participării lanţului grefat în structura fibrei şi procesul ei de formare.

În principiu, prin schimbarea tipului de lanţuri grefate şi a lungimii lor se pot obţine fibre din copolimeri grefaţi ai acetilcelulozei care au o rezistenţă mai mare, stabilitate la deformarea multipă, stabilitate ridicată la lumină, calităţi bune de colorare pentru unele tipuri de coloranţi şi stabilitate termică crescută.

XIX. Fibre din triacetat de celuloză

Triacetatul de celuloză este prin definiţie celuloza care a fost acetilată pînă la cel puţin 92% din cele trei grupe hidroxil accesibile. Ca fibră, este un produs relativ nou, producţia ei fiind dezvoltată de corporaţia Celanese şi unităţile ei subordonate [517].

XIX.1. Istoric şi importanţă economică

Pentru prima dată fibrele de triacetat de celuloză au fost obţinute în S.U.A. încă din 1914 [515]. Lipsa cunoştinţelor în ceea ce priveşte procedeele de colorare şi finisare a limitat accesibilitatea firului în domeniul textil. Producerea fibrelor acetat a fost reluată de către Anglia, în perioada 1914—1951. Comparînd firul de triacetat cu firele de acetat secundar se constată că ele sînt mult îmbunătăţite, prezentînd o rezistenţă crescută şi o bună stabilitate dimensională la spălare. În anul 1948 se fac studii privind modificările structurale a firelor triacetat cu raze X, iar în Anglia se experimentează obţinerea fibrelor triacetat din topitură, iar începînd cu 1950 se trece experimental la filarea umedă.

XIX.2. Etapele de obţinere a triacetatului de celuloză

Triacetatul de celuloză împreună cu alte materiale celulozice combină avantajele şi dezavantajele polimerului natural. Deoarece greutatea moleculară a celulozei purificate este în mod obişnuit mai mare ca acea dorită, o problemă în acetilare este controlul vitezei de degradare, astfel ca masa moleculară a produsului să fie cea dorită. Diferite publicaţii [518, 521] descriu în detaliu efectul variabilelor de acetilare asupra masei moleculare a produselor rezultate.

Studiile cinetice asupra vitezei de degradare şi vitezei de acetilare în funcţie de temperatură, raportul acid aceti-anhidrida acetică-ca-

talizator şi concentraţia catalizatorului conduc la concluzia că condiţiile utilizate practic se apropie de condiţiile optime.

Operaţiile pentru prepararea triacetatului de celuloză se aseamănă cu cele ale acetatului de celuloză, cu excepţia că treapta de hidroliză parţială este eliminată şi produsul final este aproape complet acetilat. Se pot folosi atît procedee discontinui, cît şi cele continui, ultimele fiind preferate.

XIX.2.1. *Procedee continui*

La procedeele continui se întîlnesc două cazuri, şi anume: primul care conduce la triacetat în soluţia destinată filării şi cel de al doilea care menţine forma solidă a celulozei iniţiale în tot timpul reacţiei. În primul procedeu celuloza din lemn destrămată este transformată în pastă, într-un amestec de 90 părţi acetonă şi 10 metanol, pastă care conţine un exces de anhidridă acetică. Adăugîndu-se acidul sulfuric care are rolul de catalizator, amestecul este trecut prin cel puţin 10 vase de reacţie sub agitare, iar soluţia vîscoasă astfel formată este neutralizată în două stadii, cu carbonat de magneziu, filtrată şi astfel poate fi supusă filării. Aceasta este o metodă aleasă cînd acetilarea şi filarea se produc în acelaşi loc.

În al doilea procedeu se utilizează un solvent inert — benzenul sau tetraclorura de carbon — şi drept catalizator acidul percloric pentru obţinerea pastei, care este filtrată, spălată şi uscată. Aceasta este metoda folosită cînd acetilarea şi filarea au loc în fabrici diferite.

XIX.2.2. *Proprietăţile triacetatului de celuloză*

Din punct de vedere al fabricării fibrei ne interesează îndeosebi punctul de topire, stabilitatea termică la temperaturi superioare punctului de topire şi stabilitatea în solvenţi accesibili din punct de vedere comercial. Triacetatul nu are un punct de topire fix şi este relativ instabil la temperaturile necesare pentru a produce viscozităţi convenabile filării şi drept urmare filarea din topitură nu este convenabilă. Triacetatul este uşor dizolvat în clorură de metilen sau în metanol, conducînd la soluţii apte de a fi transformate în fire prin procedeul uscat sau umed.

XIX.3. Fabricarea fibrei din triacetat de celuloză

Filarea industrială a triacetatului de celuloză se efectuează pe aceleaşi instalaţii ca şi fibra din acetat secundar, exceptînd doar faptul că utilizarea unui solvent diferit schimbă sistemul de recuperare al acestuia.

Cînd ambele fibre se produc în aceeași uzină este avantajos să se folosească un singur sistem de recuperare pentru ambii solvenți. Utilizarea absorbției pe cărbune activ urmată de distilarea fracționată în coloane prezintă un sistem cu mari perspective de întrebuințare.

XIX.3.1. *Filarea uscată*

Procesul pentru fabricarea firelor prin procedeul uscat a unui filament continuu de triacetat de celuloză este arătat în fig. XIX.1 și descris în cele se urmează.

Șarja de filare este preparată prin adăugarea triacetatului de celuloză la o cantitate măsurată de solvent a unui adjuvant de filare și a unui agent de matisare (TiO_2) într-un amestecător special cu turbină. Soluția vîscoasă este descărcată într-un rezervor de depozitare de la care este pompată în trei stadii de filare B. Șarja filtrată de la ultima filtrare este trimisă la secția de filare.

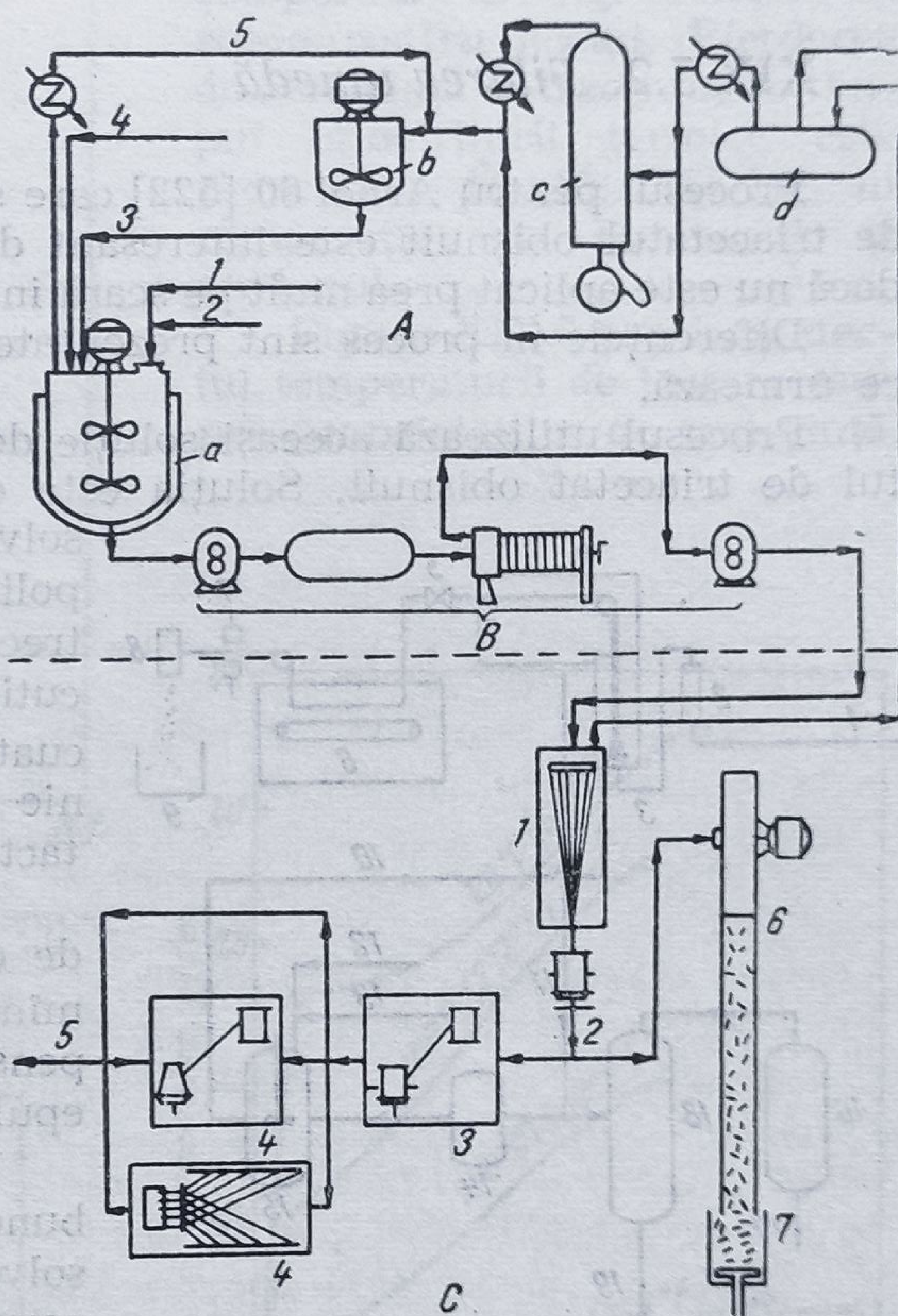


Fig. XIX.1. Fluxul tehnologic pentru fabricarea fibrei triacetat. *A* — prepararea șarjei și recuperarea solventului, *B* — cele trei stadii de filtrare :

a — amestecarea sarjei; *b* — agitare; *c* — distilarea solventilui; *d* — adsorbția solventului; *1* — fulgi de triacetat; 2 — adjuvant la filtrare; 3 — amestec de solvenți; *4* — matisant; 5 — solvenți. *C* — filare și operații textile : *1* — filarea; 2 — filament; 3 — răsucire; *4* — bobinare; 5 — stocare filament; *6* — tăiere; *7* — balotare.

În secția de preparare a șarjei există două sisteme auxiliare. Un sistem este utilizat pentru recuperarea deșeurilor care se dizolvă și se adaugă în amestecătoare. Utilizarea acestui sistem conduce la o eficiență ridicată.

Celălalt sistem este pentru prepararea soluției agentului de matisare. TiO_2 și fulgii de triacetat se adaugă la solvent și se amestecă la specificațiile exacte.

Șarja de filare este distribuită la diferite mărimi pentru filare. La fiecare poziție se găsește o pompă cu roți dințate de mare precizie care trimite soluția prin orificiile filierei. Filamentele cad printr-o cameră în

care circulă aer cald pentru a evapora solventul. Firul de triacetat poate fi preluat pe sus sau pe jos şi trecut peste role a căror viteză este controlată cu acurateţe pentru a asigura o întindere constantă. Şuviţa care constă dintr-un număr anumit de filamente este apoi răsucită şi colectată pe o bobină sau preluată de un alt echipament special. Bobinele sînt astfel plasate pentru a asigura o încărcare constantă pentru fiecare. Filamentul este uleiat între locul de filare şi rolă.

Procesul pentru fibre este acelaşi cu excepţia că filamentele de la diverse locuri de filare sînt combinate într-un cablu care este uscat, încreţit, tăiat şi balotat.

XIX.3.2. *Filarea umedă*

Procesul pentru Arnel 60 [522] care sînt fibre cu rezistenţă dublă faţă de triacetatul obişnuit este interesant din punct de vedere tehnic chiar dacă nu este aplicat prea mult pe scară industrială.

Diferenţele în proces sînt prezentate în fig. XIX.2 şi descrise în cele ce urmează.

Procesul utilizează aceeaşi soluţie de filare ca şi cel pentru filamentul de triacetat obişnuit. Soluţia este extrusă într-o baie de filare cu solvent cu acţiune redusă asupra polimerului. Baia de filare şi cablul trec printr-o coloană de filare la o cutie de capăt unde cablul este evacuat din baie. Cablul este tras mecanic din baia de filare, spălat în contact cu aerul şi apoi se usucă.

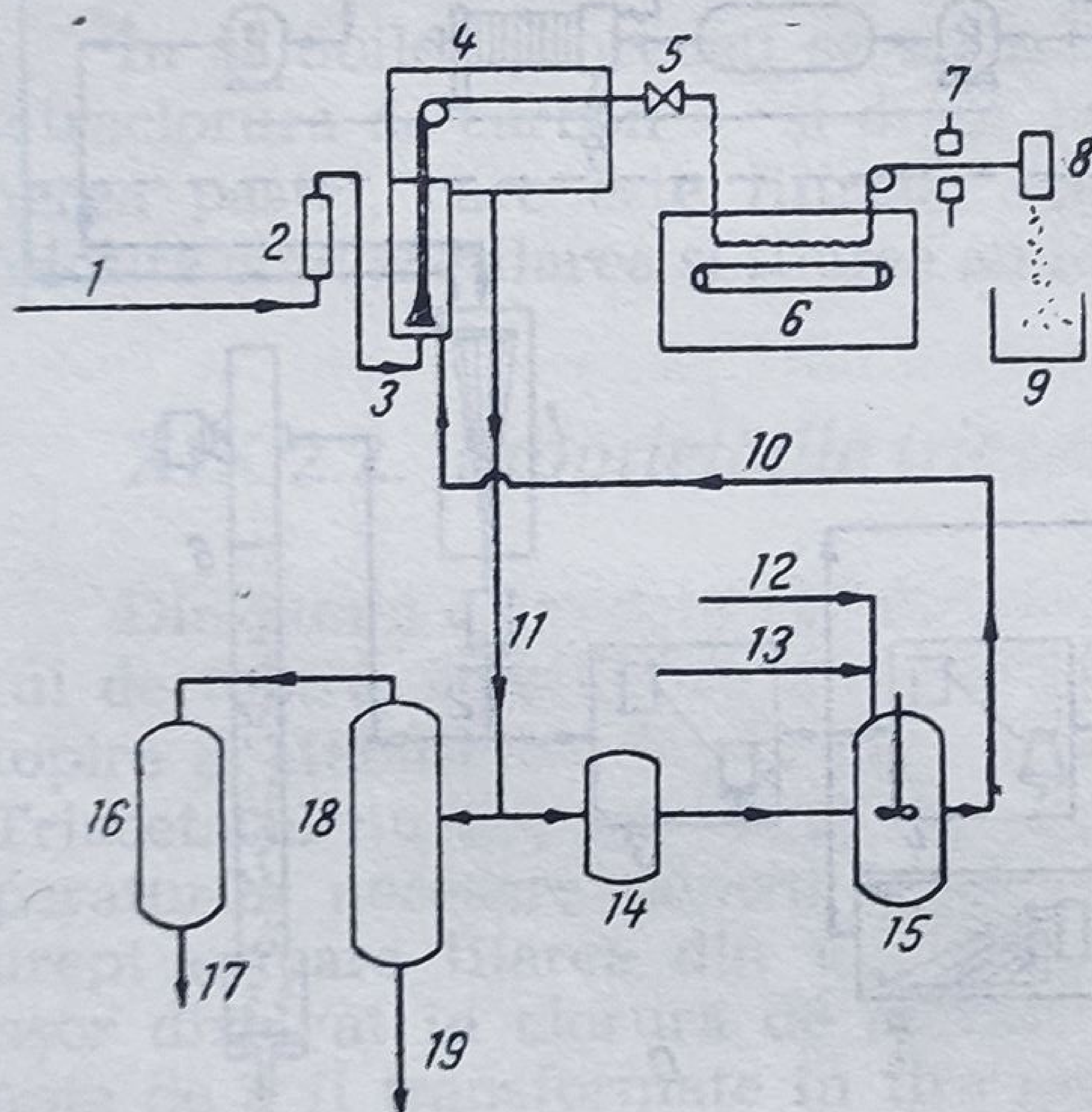


Fig. XIX.2. Fluxul tehnologic pentru fibra Arnel 60 :

1 — soluţia de triacetat; *2* — filtru; *3* — filarea; *4* — separarea solventului şi spălarea fibrei; *5* — ventil; *6* — uscător; *7* — lubrefierea; *8* — tăierea; *9* — presă de balotare; *10* — baia proaspătă; *11* — baia uzată; *12* — solvent; *13* — nesolvent; *14* — tratare; *15* — rezervor pentru corectarea temperaturii şi concentraţiei; *16* — rezervor; *17* — recuperarea solvenţilor; *18* — evaporator; *19* — substanţele solide de la recuperare.

Un procent scăzut de triacetat de celuloză din soluţia de filare rămîne în baie ca dizolvat şi ca suspensie solidă. Înaintea reutilizării baia epuizată este purificată şi distilată.

O unitate de absorbţie pe cărbune se utilizează pentru recuperarea solvenţilor din amestecul acestora cu aerul de la uscător. Solvenţii recuperaţi şi separaţi prin distilare se reutilizează la prepararea soluţiei de filare şi a băii de coagulare. Deoarece componenţii solvenţilor utilizaţi pentru triacetat şi Arnel 60 pot fi aceiaşi, sistemul de recuperare poate fi comun ambelor procese.

XIX.4. Proprietăţi fizice

Proprietăţile fizice ale triacetatului diferă de cele ale fibrei acetat în principal datorită hidrofobicităţii crescute prin gradul mare de acetilare. Triacetatul este fabricat în S.U.A. de Celanse Corporation.

O curbă caracteristică efort-alungire pentru triacetat este comparată în fig. XIX.3 cu aceea pentru acetat. Pierderea de rezistenţă la tracţiune în timpul îmbătrînirii termice este prezentată în fig. XIX.4, în comparaţie cu bumbacul şi nailonul.

Figura XIX.5 prezintă efectul temperaturii de testare asupra proprietăţilor de rezistenţă.

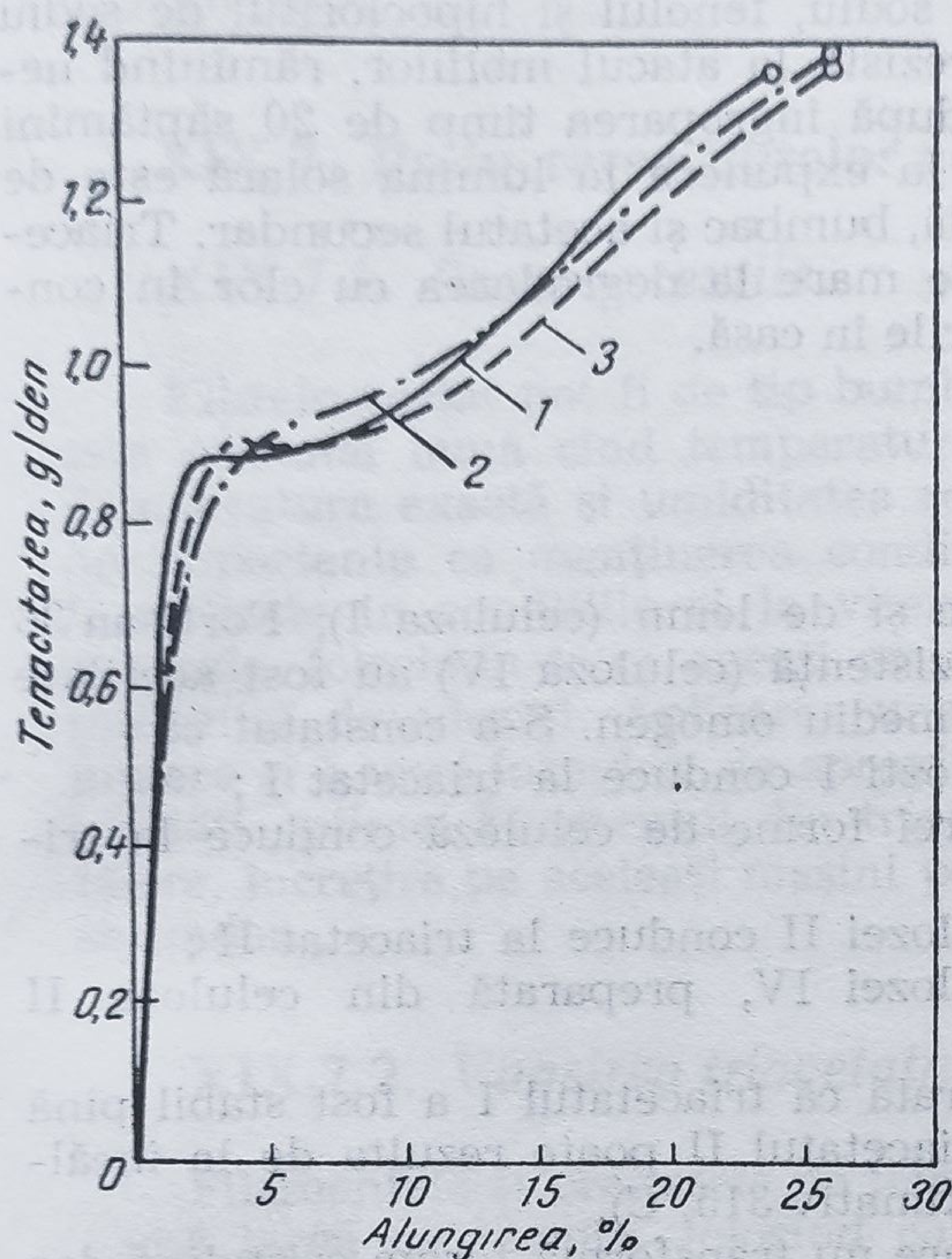


Fig. XIX.3. Curbele efort-alungire pentru filamentul din triacetat de 150 denieri :
1 — triacetat brut; 2 — triacetat tratat termic; 3 — acetat normal.

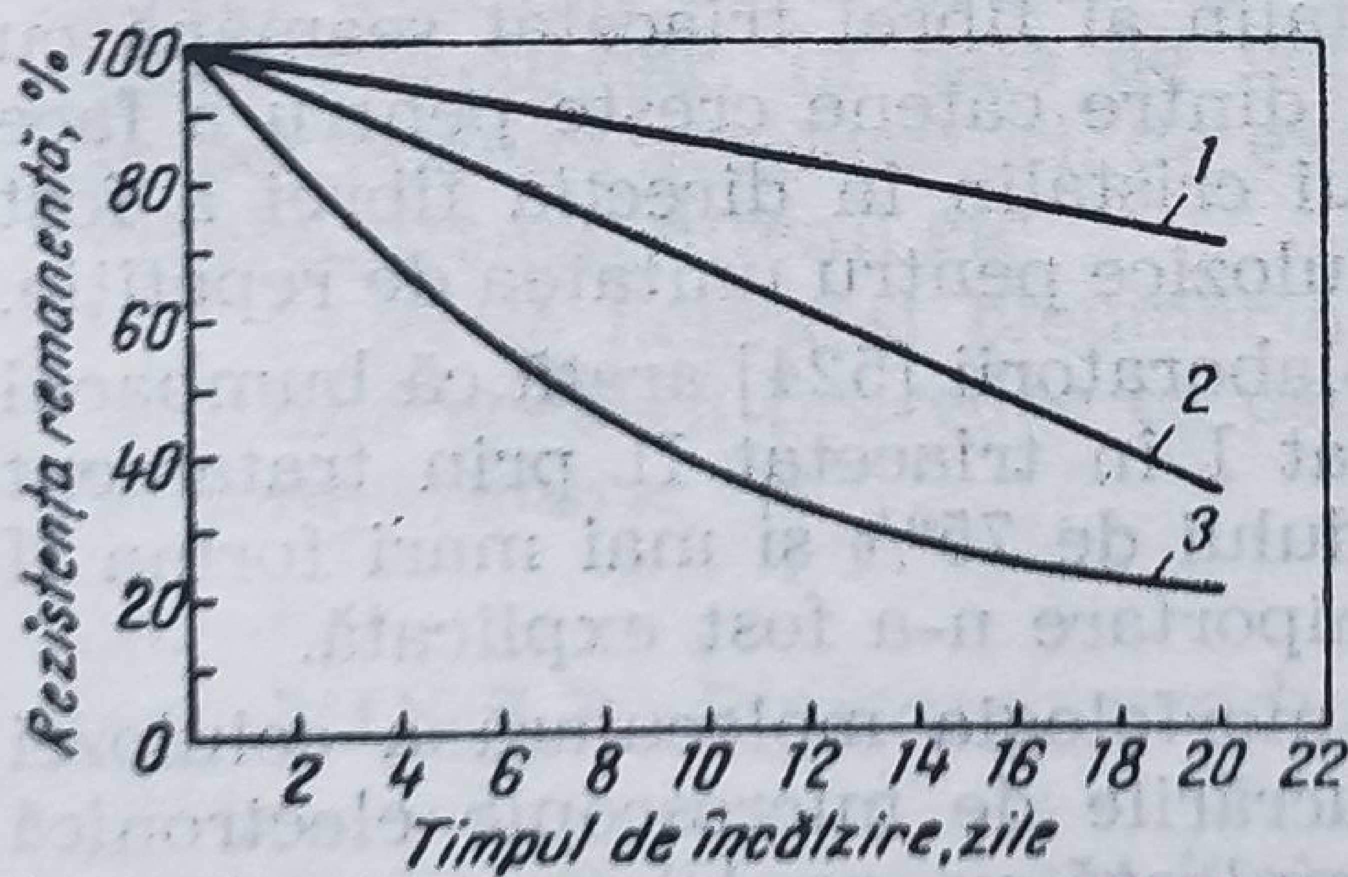


Fig. XIX.4. Efectul îmbătrînirii asupra diverselor fibre ;
1 — triacetat; 2 — bumbac; 3 — nailon.

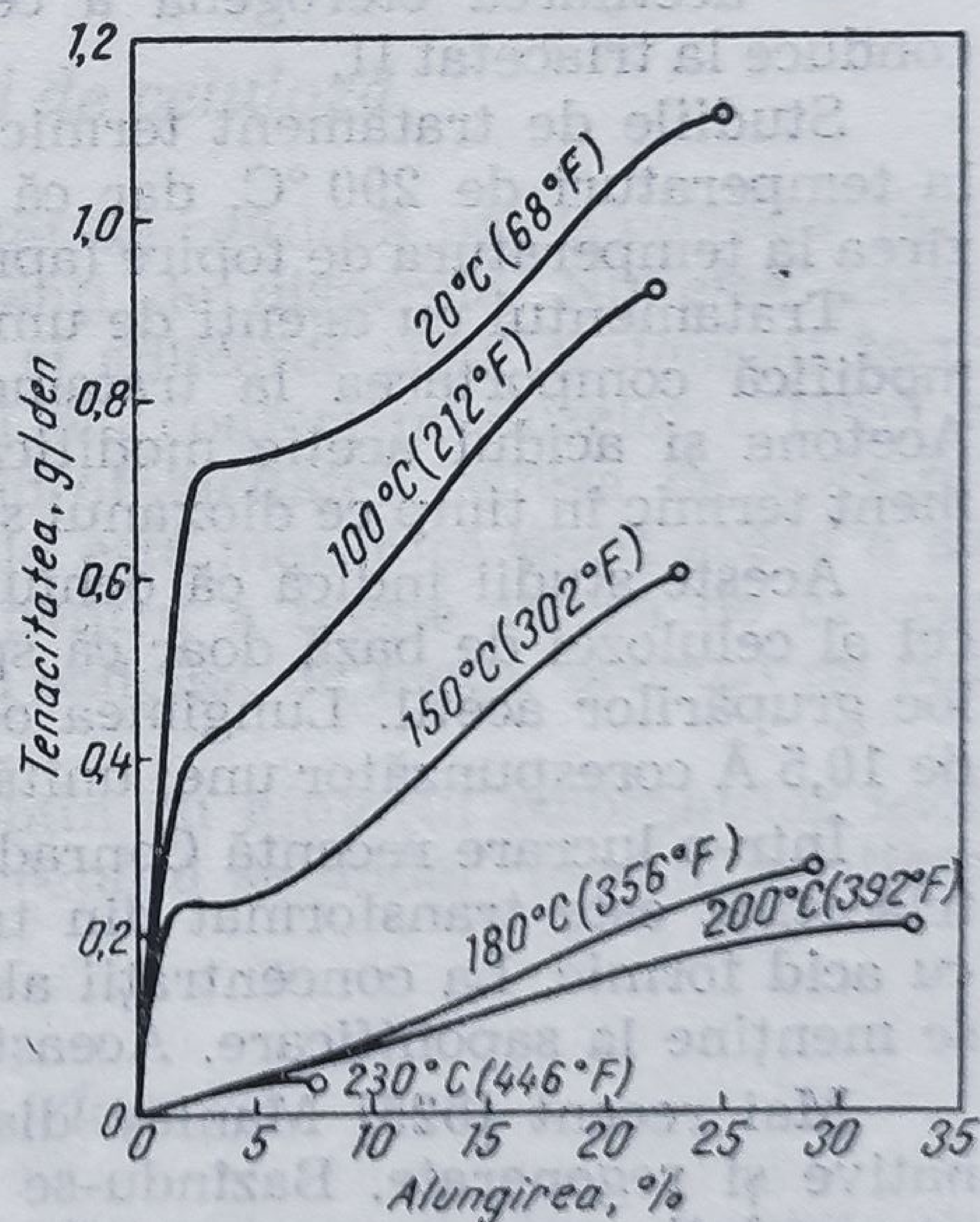


Fig. XIX.5. Efectul temperaturii asupra curbelor efort-alungire.

XIX.5. Proprietăţi chimice

Fibrele din triacetat de celuloză prezintă o rezistenţă la majoritatea solvenţilor chimici, excepţie făcînd acidul acetic, acidul clorhidric, hidroxidul de amoniu, hidroxidul de sodiu, fenolul şi hipocloritul de sodiu în concentraţii peste 5%. Fibrele rezistă la atacul moliilor, rămînînd neschimbate în privinţa rezistenţei, după îngroparea timp de 20 săptămîni în pămînt. Modificarea rezistenţei la expunere la lumina solară este de aceeaşi ordine ca la mătasea naturală, bumbac şi acetatul secundar. Triacetatul are o rezistenţă neobişnuit de mare la degradarea cu clor în concentraţie normală, utilizată la spălările în casă.

XIX.6. Morfologia

Celuloza de ramie, de bumbac şi de lemn (celuloza I), Fortisan 36 (celuloza II) şi mătasea de mare rezistenţă (celuloza IV) au fost acetilate la triacetat în mediu heterogen şi mediu omogen. S-a constatat că :

— acetilarea eterogenă a celulozti I conduce la triacetat I ;

— acetilarea omogenă a oricărei forme de celuloză conduce la triacetat II ;

— orice tip de acetilare a celulozei II conduce la triacetat II ;

— acetilarea eterogenă a celulozei IV, preparată din celuloza II conduce la triacetat II.

Studiile de tratament termic arată că triacetatul I a fost stabil pînă la temperaturi de 290 °C, dar că triacetatul II poate rezulta de la încălzirea la temperatura de topire (aproximativ 315 °C).

Tratamentul cu agenţi de umflare nu transformă forma cristalină dar modifică comportarea la tratamentul termic conform agentului folosit. Acetona şi acidul acetic modifică comportarea triacetatului II la tratament termic în timp ce dioxanul şi etanolul o inhibă.

Aceste studii indică că ochiul cristalin al fibrei triacetat seamănă cu cel al celulozei de bază doar că spaţiul dintre catene creşte pentru a face loc grupărilor acetil. Lungimea ochiului cristalin în direcţia fibrei a fost de 10,5 Å corespunzător unei unităţi celulozice pentru unitatea de repetiţie.

Într-o lucrare recentă Conrad şi colaboratorii [524] arată că bumbacul triacetilat este transformat din triacetat I în triacetat II prin tratament cu acid formic. La concentraţii ale acidului de 75% şi mai mari forma II se menţine la saponificare. Această comportare n-a fost explicată.

Mai recent [525] Manley discută morfologia moleculară a celulozei native şi regenerate. Bazîndu-se pe lucrările de microscopie electronică cu rezoluţie mare şi cu raze X el formulează un model pentru cristalul de celuloză care seamănă cu cifra 8 turtită. Aceasta conduce la o structură sub forma unei panglici lată de 40 Å şi cu grosimea de 10 Å.

Un aspect important al lucrărilor lui Manley este concluzia că fibra celulozică nu conţine regiuni amorfe astfel că fiecare microfibrilă este un singur cristal foarte mic. Structura cristalină observată în clişeele cu raze X rezultă din agregarea ordonată a acestor microfibrile în timp ce părţile difuze dezaerate provin din dezordinea în aranjamentul unor microfibrile.

XIX.7. Prelucrarea fibrelor acetat

XIX.7.1. *Procese textile*

Fibrele acetat pot fi de tip bumbac, lînă şi lînă răsucită. Performanţa este cea mai bună cînd temperatura este de 20—22 °C şi $\varphi=55-65\%$. Temperatura exactă şi umiditatea relativă în aceste domenii nu sînt aşa de importante ca menţinerea condiţiilor uniforme. Maşinile textile pot fi utilizate în condiţiile şi la vitezele din domeniul normal al fibrelor naturale, folosindu-se ca agenţi amidonul, derivaţi de amidon şi o cantitate mică de adezivi. Aplicarea unei cantităţi de 12—15% agent de înmuiere şi a unei întinderi de aproximativ 3%, conduc la produse cu proprietăţi optime. Filamentul din triacetat poate fi prelucrat prin răsucire, tăiere, încreţire pe aceleaşi maşini pe care se prelucrează firele din acetat secundar.

XIX.7.2. *Vopsirea triacetatului de celuloză*

Filamentele şi produsele de triacetat de celuloză pot fi colorate într-o gamă largă de nuanţe, folosind coloranţi de dispersie. Nu este necesar un echipament special pentru vopsire şi aplicarea unui tratament termic după vopsirea cu coloranţi selecţionaţi, va conferi produselor o bună rezistenţă la spălare. În corelaţie cu hidrofobicitatea, viteza de vopsire a fibrei triacetat cu coloranţi de dispersie este mai mică decît aceea a acetatului secundar. În baia de vopsire pentru a creşte viteza de colorare, se pot adăuga acceleratori, de exemplu salicilat de metil, benzoat de butil, ortofenilfenol, difenil etc.

Culorile negru şi bleumarin se obţin cu ajutorul coloranţilor azoici, utilizînd aceleaşi procedee ca pentru acetatul secundar, modificînd timpul şi temperatura.

XIX.7.3. *Finisarea produselor triacetat*

Produsele triacetat pot fi finisate, utilizînd atît produse durabile cît şi nedurabile, dar formulele cu produse durabile se utilizează în cea mai mare parte deoarece triacetatul este utilizat mai frecvent în produsele lavabile.

Răşinile siliconice pot fi aplicate ori înainte ori după tratamentul termic. În unele cazuri, dispersiile siliconice se adaugă pentru a creşte fricţiunea fibră-fibră. Polimerii floruraţi şi produsele antistatice se aplică după tratamentul termic. Datorită naturii nereactive a triacetatului, agenţii de rigidizare pot fi de tipul celor de acoperire la suprafaţă. Un tratament de finisare unic la triacetat este saponificarea la suprafaţă cu sodă caustică la temperatură ridicată. Filmul de celuloză regenerată conduce la proprietăţi antistatice, murdărie redusă, rezistenţă crescută la acţiunea luminii, temperatură ridicată de călcare, rezistenţă mare la sfîşiere.

Tratamentul termic. Produsele triacetat necesită tratament termic pentru obţinerea multor proprietăţi dorite cum ar fi rezistenţa vopsirii la spălare, temperatură mai mare de călcare, reducerea contracţiei şi rezistenţă îmbunătăţită la şifonare. Se utilizează o gamă largă de tratamente termice şi alegerea unuia depinde de produs şi greutatea sa. Pentru rezultate optime trebuie să se menţină o temperatură optimă de 425 °F pentru aproximativ 2 secunde. Deoarece produsele triacetat pot fi uşor întinse la această temperatură trebuie să se acorde grijă pentru a evita aplicarea tensiunii la produs. Prin controlul condiţiilor pierderea de rezistenţă datorită încălzirii poate fi limitată la 10—20%.

Imprimarea. Triacetatul poate fi imprimat cu coloranţi de dispersie pentru a da imprimării un contur bun, strălucire şi culoare. Rezistenţa colorării obţinute este echivalentă cu aceea a produselor colorate. Condiţiile de fixare prin tratare termică evită pătarea în procesele ulterioare sau distrugerea la spălare.

XX. Tehnologia obţinerii fibrelor celulozice artificiale cuproamoniacale

XX.1. Istoric

Cunoscut de un secol, procedeul se dovedeşte încă folositor în industria textilă, în care calităţi ca netezimea, luciul şi aspectul sînt importante pentru consumatori [526, 527].

Bemberg este denumirea tradiţională pentru mătasea cuproamoniacală în Statele Unite şi toată producţia curentă aparţine concernelor Beaunit Fibers, Division of Beaunit Corporatin, la Elizabethton, Tennesse.

Procedeul cuproamoniacal a fost introdus la sfîrşitul secolului XIX de M. Fremery şi J. Urban de la firma germană Glanzstoff-Fabriken. Firele se obţin prin trecerea soluţiilor de filare prin filiere fine într-o baie de coagulare cu hidroxid de sodiu. Ulterior firul este acidulat, spălat şi

uscat. Se obţine un produs cu luciu ridicat (Glanzstoff). Cîţiva ani mai tîrziu, Glanzstoff-Fabriken abandonează procedeul în favoarea viscozei.

În 1919 procedeul cuproamoniacal a fost revăzut într-o formă modificată de Dr. Edmond Thiele. El înlocuieşte coagularea în hidroxid de sodiu cu coagularea blîndă în apă. Simultan, rezistenţa noilor fibre a crescut. În acelaşi an metoda revizuită a fost aplicată de J. P. Bemberg Company. Sub conducerea Dr. Elsaesser s-au extins în cîţiva ani pe scară industrială. În 1926 au fost puse în funcţiune alte noi instalaţii pe baza acestui procedeu în Germania la I. G. Farbenindustrie şi cîte una în S.U.A., Anglia, Italia şi Japonia.

American Bemberg Company a început producţia în S.U.A. în 1926 la Elizabethton, Tennesse, Beawait Corporation pune în funcţiune în acelaşi oraş o fabrică în 1948.

XX.2. Filarea în scule

Materia primă pentru procesul cuproamoniacal poate fi linters de bumbac purificat, sau celuloză din lemn purificată cu un conţinut ridicat de α-celuloză. Lintersul conduce la un filament mai alb decît celuloza dar costă mai mult. În trecut, lintersul de bumbac era utilizat în exclusivitate, actual celuloza din lemn care conţine cel puţin 95% α-celuloză s-a dovedit foarte satisfăcătoare datorită marii reactivităţi cu solvent cuproamoniacal.

Soluţiile de filare se prepară prin amestecarea lintersului umed dezintegrat cu sulfat de cupru şi amoniac la temperatură scăzută. Adăugarea ulterioară a sodei caustice şi a agenţilor de stabilizare completează formarea soluţiei cuproamoniacale (solubilitatea celulozei în soluţie cuproamoniacală sau reactiv Schweitzer a fost descoperită la mijlocul secolului XIX). Raportul solvenţilor faţă de celuloză este menţinut în limite mari în funcţie de concentraţia ei în soluţia de filare. Impurităţile sînt separate prin filtrare prin cîteva seturi de filtre presă care conţin site fine de nichel. Soluţia este apoi dezaerată timp de 8 pînă la 16 ore la vid înaintat şi poate fi depozitată săptămîni sau luni înainte de filare la temperaturi scăzute.

Procesul de filare constă din pomparea cantităţii măsurate de soluţie prin filiere mari în pîlnii de filare conice umplute cu apă. Apa curge în contracurent cu soluţia extrăgînd majoritatea amoniacului şi aproximativ 1/3 din cupru. Această extracţie produce o coagulare blîndă a soluţiei extrase sub formă de filamente. Apa curge în pîlnie şi produce tensionarea filamentelor nou formate. Aceasta poate fi evidenţiată comparînd diametrul şi aria secţiunii transversale a orificiilor filierei cu cele ale filamentelor. Raportul diametrelor este 1 : 72, iar al secţiunilor 1 : 5 184. Filamentele individuale converg la capătul pîlniei după care sînt separate de extractantul apos prin trecerea pe nişte role de oţel inoxidabil. Aci-

dul sulfuric diluat completează întărirea fibrelor prin transformarea amoniacului și cuprului în sulfați. Filamentul este colectat sub formă de scule.

După completarea ciclului de filare, sculele sînt trecute sub formă de benzi pentru a preveni încurcarea în operațiile următoare de spălare și uscare. Benzile sînt colorate în diferite culori pentru a identifica firele.

O primă spălare următoare separă sulfații de cupru și amoniu și excesul de acid după care firele sînt tratate cu lubrefianți convenabili înainte de uscare. Uscarea se realizează prin trecerea sculelor pe bastoane de lemn prin uscătoare tunel. Are loc o a doua spălare într-o emulsie de ulei sau într-o baie de saturare care poate conține coloranți pentru identificare. Filamentul este uscat pentru a doua oară.

XX.3. Procese de filare continui

După cîteva zile de condiționare la umiditate controlată, sculele sînt gata pentru expediere sau transformare. Unele sînt livrate nerăsucite, altele sînt transformate în conuri, fire sau bobine în stare răsucită sau nerăsucită. Spre deosebire de viscoză, filamentul Bemberg nu poate fi utilizat în stare nerăsucită în unele scopuri. Filamentele Bemberg nu sînt separate ca cele de viscoză. Ele se separă numai dacă se supun fricțiunii ridicate.

În 1944 a fost introdus un proces continuu [528] și astfel producția prin sistemul continuu a înlocuit-o gradat pe cea pe șarje.

Majoritatea mătăsii Bemberg este astăzi obținută continuu. Mașinile de filat continui sînt bilaterale și cuprind 120 pîlnii de filare 60 pe fiecare parte. Filamentele care ies din pîlnii trec la un pretratament (sistem închis) care conține acid sulfuric cald. În această baie de acid, firele se contractă la o treime din mărimea lor inițială. Celuloza neorientată care aderă la exteriorul filamentelor este separată de curentul din baie. Din baia de pretratare firele trec prin altă baie de acid pentru separarea suplimentară a cuprului și apoi sînt spălate cu apă. Urmează trecerea pe role pentru aplicarea lubrefianților sau a agenților de încleiere. Filamentul este apoi uscat, tratat cu ulei și răsucit pe bobină. Timpul operației de la filieră la bobină este aproape 18 sec.

Deoarece procesul continuu nu necesită mînuirea firului pînă la preluare de pe bobine, imperfecțiunile sînt reduse la minim. Filamentele astfel obținute costă mai puțin decît cele obținute în șarje și au proprietăți fizice mai bune pentru unele utilizări prezentînd calități excepționale în operațiile textile.

Filamentul Bemberg se obține într-o gamă largă de denieri dar cele mai utilizate sînt : 50, 65, 75 și 100 denier.

Fabrica de coloranți Bayer produce în instalația Dormagen o mătase Cuoxam sub denumirea de Cupresal. Ei utilizează *procesul continuu* [529] în care 230 de pîlnii duble de fibre sînt aranjate în 7 rînduri într-o astfel

de manieră încît se formează o șuviță de 460 de fire paralele care sînt conduse prin diferite băi la o distanță de 4 mm. Timpul de parcurgere al filamentului este de 50 sec. Produsul este caracterizat prin uniformitate, moliciune și aspect plăcut.

XX.4. Utilizări

Necesarul întîlnit pe piața textilă pentru produse noi a determinat pe American Bemberg să dezvolte o serie de fire speciale care prezintă un efect de buclă, avînd și o serie de neregularități repartizate uniform, cu caracter tridimensional.

TABELUL XX.1

Proprietățile fizice ale unor fibre cuproamoniacale

Tipul de fir	Denier	Tensiune	Descrierea îngroșăturilor în fir
Cupioni	70, 100, 150, 285, 450, 600, 900, 940	$2^1/_2$, $3^1/_2$, 7	îngroșăturile sînt încîlcite și au dimensiuni diferite pentru a imita mata Cupioni
Multi-Cupioni	100, 200	$2^1/_2$, $3^1/_2$, 10	îngroșături tip Cupioni dar mai frecvente decît acelea conținute în filamentul Cupioni
Dull Cupioni	150, 285	$2^1/_2$	îngroșături tip Cupioni în luciu mat
Ondelete	150, 285, 450,	$2^1/_2$, 5	îngroșături cu formă de solzi
Nubliti	200, 315, 410, 860	$2^1/_2$, 5, 10	îngroșături scurte încîlcite, frecvență și mărime neregulată
Dream Slub	2 500, 5 200	$1^1/_2$, $2^1/_2$	îngroșături mari (7, 5, 15, 5 în lungime) la distanță de 17—18 m
Strata	275, 450	$2^1/_2$, $3^1/_2$	îngroșături mari (4, 8—6, 4 înch lungime) la distanțe foarte mari (210—387 înch) lungimea îngroșăturii și distanța variază cu denier
Stratella	100, 150, 450	$2^1/_2$, $8^1/_2$, 12	îngroșăturile sînt similare dar mai frecvente ca acelea din Strat. Ele sînt mai mici în lungime și mărime
Cuprel	265—2 625		au filamente texturate produs cu unul sau două capete de Bemberg natural

de manieră încît se formează o şuviţă de 460 de fire paralele care sînt conduse prin diferite băi la o distanţă de 4 mm. Timpul de parcurgere al filamentului este de 50 sec. Produsul este caracterizat prin uniformitate, moliciune şi aspect plăcut.

XX.4. Utilizări

Necesarul întîlnit pe piaţa textilă pentru produse noi a determinat pe American Bemberg să dezvolte o serie de fire speciale care prezintă un efect de buclă, avînd şi o serie de neregularităţi repartizate uniform, cu caracter tridimensional.

TABELUL XX.1

Proprietăţile fizice ale unor fibre cuproamoniacale

Tipul de fir	Denier	Tensiune	Descrierea îngroşăturilor în fir
Cupioni	70, 100, 150, 285, 450, 600, 900, 940	$2^1/_2$, $3^1/_2$, 7	îngroşăturile sînt încîlcite şi au dimensiuni diferite pentru a imita mata Cupioni
Multi-Cupioni	100, 200	$2^1/_2$, $3^1/_2$, 10	îngroşături tip Cupioni dar mai frecvente decît acelea conţinute în filamentul Cupioni
Dull Cupioni	150, 285	$2^1/_2$	îngroşături tip Cupioni în luciu mat
Ondelete	150, 285, 450,	$2^1/_2$, 5	îngroşături cu formă de solzi
Nubliti	200, 315, 410, 860	$2^1/_2$, 5, 10	îngroşături scurte încîlcite, frecvenţă şi mărime neregulată
Dream Slub	2 500, 5 200	$1^1/_2$, $2^1/_2$	îngroşături mari (7, 5, 15, 5 în lungime) la distanţă de 17–18 m
Strata	275, 450	$2^1/_2$, $3^1/_2$	îngroşături mari (4, 8–6, 4 înch lungime) la distanţe foarte mari (210–387 înch) lungimea îngroşăturii şi distanţa variază cu denier
Stratella	100, 150, 450	$2^1/_2$, $8^1/_2$, 12	îngroşăturile sînt similare dar mai frecvente ca acelea din Strat. Ele sînt mai mici în lungime şi mărime
Cuprel	265–2 625		au filamente texturate produs cu unul sau două capete de Bemberg natural

Acest efect a fost realizat prin încurcarea fibrilelor din fir. În altele, efectul este obţinut prin filarea a două fire alăturate. Un fir este buclat sau distorsionat în timp ce părăseşte pîlnia de filare şi este ataşat la alt fir, înainte ca ambele să se fi consolidat.

Firele speciale Bemberg sînt produse într-o mare varietate de fineţe, culori şi efecte. O descriere a lor este dată în tabelul XX.1. Unele fire se utilizează în principal pentru bătătură, iar altele pentru urzeală (Saratella).

Firele de 30 pînă la 300 denieri se utilizează pentru tricotaje, rochii, bluze, echipament sportiv etc., iar cu 300—5 000 den pentru draperii, lenjerie şi îmbrăcăminte.

XXI. Chimia şi tehnologia fibrelor artificiale proteice

Substanţele proteice constituie, din punct de vedere calitativ cea mai importantă componentă a organismului animal. Astfel, după Palladin, din 100 părţi de substanţă uscată a organismului, 62 părţi corespund proteinelor şi derivaţilor lor, 28,4 părţi corespund sărurilor minerale şi numai 7,7 părţi lipidelor şi glucidelor [529].

Succesul fibrelor celulozice regenerate a sugerat ideea că acest proces ar fi posibil din punct de vedere tehnologic şi avantajos din punct de vedere economic [530].

În această direcţie s-a făcut o serie de încercări de a transforma proteinele vegetale, naturale, regenerate în fibre. Practica a arătat din nefericire, cîteva diferenţe fundamentale între moleculele de celuloză şi lanţul macromoleculei proteice, care nu s-au putut identifica, şi astfel au fost prelevate fibrele din proteine regenerate de realizarea cu succes a echivalentelor lor celulozice.

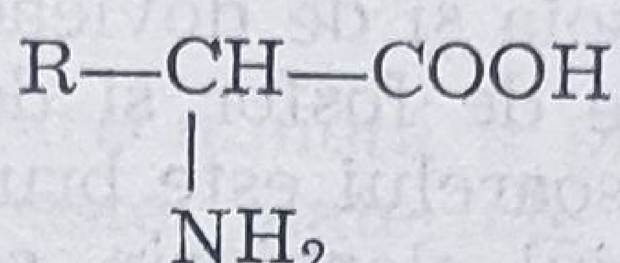
XXI.1. Materia primă

Substanţele proteice fac parte din grupul proteidelor, termen adoptat din nomenclatura biochimiei pentru acele substanţe în constituţia cărora intră, total sau în parte, acizii aminici [531]. Ele conţin, spre deosebire de grăsimi şi de hidraţii de carbon, în afară de carbon, oxigen, hidrogen şi azot, motiv pentru care au fost denumite substanţe cuaternare. Dar ulterior s-a văzut că această denumire nu este justificată, întrucît în afară de cele patru elemente obligatori amintite, substanţele proteice mai conţin şi alte elemente, de exemplu : sulf, cupru, fier, iod, magneziu etc., care

le imprimă selectivitatea lor funcţională. Proporţia principalelor cinci elemente, care intră cantitativ în compoziţia proteinelor, este următoarea :

Carbon . . . . 50—52%; Hidrogen . . . . . 6,8—7,7%;
Azot . . . . 15—18%; Sulf . . . . 0,5—2,0%.
Oxigen . . . . 19—24%;

Elementele structurale care intră în mod obligatoriu în compoziţia substanţelor proteice sînt acizii aminici de forma :



Pornind de la turte şi şroturi, pe care industria uleiurilor vegetale le obţine, fie prin procedeul presării, fie prin acela al extracţiei cu solvenţi, se pot obţine proteine care au, în general, structură globulară.

Ele sînt solubile în soluţii saline, din care pot fi separate fie prin precipitare, fie prin dializă. Globulinele vegetale se deosebesc de cele animale nu numai prin compoziţie, ci şi prin tendinţa lor de cristalizare, tendinţa de a se dizolva în soluţii saline calde mai uşor decît în cele reci. Tot aşa, spre deosebire de globulinele animale cele vegetale sînt greu solubile în soluţii saline diluate, necesitînd pentru dizolvare un conţinut ridicat de săruri neutre.

În seminţele oleaginoaselor se găsesc globuline diferite, printre care cităm : Edestina din cînepă, Glicinina din soia, Amandina din sîmburi de prune, Iuglandina din nuci, Arachina din alune etc.

Obţinerea proteinelor vegetale, fie direct din seminţe oleaginoase degresate, fie din turte şi şroturi, se bazează pe solubilitatea lor în soluţii saline. Alte metode utilizează extracţia folosind soluţii apoase de bioxid de sulf cu un *p*H de 2,2, iar altele soluţii de diferite concentraţii în hidroxid de sodiu.

Extragerea cu soluţii de clorură de sodiu este o metodă clasică şi indicată în scopuri industriale, fiind comodă şi economică. Există însă cazuri în care obţinerea proteinelor prin metoda precedentă este în defavoarea randamentului şi îngreuiază condiţiile de prtcipitare. În acest sens cităm proteinele din soia care au fost obţinute în condiţii mai bune, prin extracţia cu o soluţie de bioxid de sulf, sau o soluţie de 0,1% sulfit de sodiu [532, 533].

Atît prin încercări semiindustriale cît şi de laborator, se obţin proteine din diferite turte şi şroturi, prin metoda soluţiilor saline de clorură de sodiu sau de sulfit de sodiu, cît şi prin extracţii cu soluţii de bioxid de sulf sau hidroxid de sodiu. Cele mai utilizate sînt turtele şi şroturile de floarea soarelui, soia, dovleac, rapiţă, in, cînepă, tomate, sîmburi de struguri, cucută, ricin etc.

Trecerea proteinelor în soluţia salină se face printr-o agitare continuă, timp de 5 ore, după atingerea temperaturii de 45 °C. Agitarea se

efectuează mecanic şi este de remarcat că, depăşirea numărului de 120 rot/min influenţează defavorabil randamentul. După filtrarea extractului, se precipită proteinele fie în mediu acid, fie în mediu alcalin.

Precipitatul separat, după o prealabilă spălare cu apă, în scopul îndepărtării clorurii de sodiu, se usucă într-un curent de aer cald, la 45 °C, obţinîndu-se plăci cornoase, cu aspect de la galben deschis pînă la brun, care se pot păstra în mai bune condiţii dacă umiditatea nu depăşeşte 8—10%.

Culoarea proteinelor de soia şi de dovleac este deschisă indicînd prin aceasta că ele sînt mai libere de fosfor şi de hidraţi de carbon, iar culoarea proteinelor de floarea soarelui este brună. Cînd *p*H-ul necesar precipitării se realizează cu acidul clorhidric, se pot reintroduce în circuit apele calde.

Prin precipitarea proteinelor în mediu acid s-au obţinut următoarele date privind randamentul în proteine extrase [534], raportate la materia primă uscată.

dovleac	11,29% ;	soia	9,97% ;
tomate	9,44% ;	tutun	8,52% ;
sîmburi de struguri . .	7,56% ;	floarea soarelui . . .	7,00% ;
rapiţă	4,15% ;	cucută	3,00%.

Lanţului de proteine îi lipseşte — comparativ cu cel celulozic — cîteva din resturile bazice ale fibrei rezultate.

Deşi au o masă moleculară suficient de mare, lanţuri lungi şi un grad înalt de polaritate, lanţul de proteine are numeroase şi relativ voluminoase lanţuri care previn forţele de atracţie intermoleculare.

Lanţul de proteine regenerate este de asemeni foarte flexibil şi aceasta permite un nivel înalt al mişcării de rotaţie internă rezultînd din configuraţia de înfăşurare întîmplătoare. Astfel, două din soluţiile de reformare a formaţiei fibrelor, liniaritatea îndeosebi destructivă a grupelor pe de o parte şi rigiditatea lanţului, nu au corespuns.

În ciuda acestor neajunsuri inerente, au avut loc cîteva încercări de a produce comercial fibre din proteine naturale. În cîteva exemple aceste fibre, care sînt cunoscute sub denumirea generică de fibre Azlon au fost acceptate pentru scurt timp, dar nici unele nu au avut vreodată o folosire majoră în industria textilă.

O primă condiţie care trebuie îndeplinită în cazul în care proteina este folosită ca materie primă pentru fibre este ca ea să fie complet dispersată într-un solvent corespunzător.

A fost necesară punerea la punct a procedeelor de disociere a aglomeratelor şi desfacerea lanţurilor individuale. Fracţiile proteinice nedispersabile rămîn sub forma globulară, afectînd negativ asupra caracterului fibros al reţelei. Substanţele neproteice insolubile vor exercita un efect asemănător. Greutatea moleculară a proteinei, în stare complet dispersată, nu trebuie să scadă sub o anumită valoare minimă. Experienţa a arătat

că această valoare este în jurul a 30 000. Prezenţa segmentelor scurte de lanţ din proteine se crede că exercită un puternic efect negativ asupra rezistenţei şi a altor proprietăţi ale fibrei.

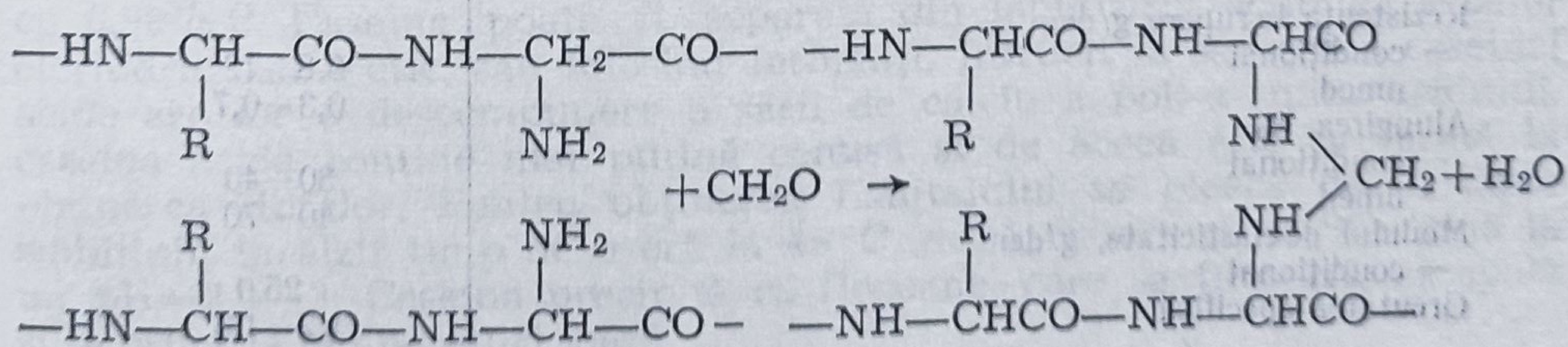
Proteina trebuie să fie astfel alcătuită din punct de vedere chimic, încît să reacţioneze în mod corespunzător la acţiunea agenţilor de insolubilizare. În clasa proteinelor sînt substanţe puternic reactive şi dacă vreuna nu îndeplineşte această condiţie, aceasta se datoreşte numai cunoştinţelor incomplete asupra chimiei proteinelor şi ineficacităţii agenţilor de reticulare.

Fibrele constituie o utilizare minoră a proteinelor industriale. Principalele debuşeuri pentru aceste materiale sînt industriile de hîrtie, vopselele şi adezivii. Proteinele din peşte, oase şi piele constituie materia primă pentru cleiuri, caseina este o a doua sursă importantă. Proteinele din caseină şi soia sînt utilizate pe scară largă ca acoperiri pentru hîrtie şi ca lianţi pentru acoperirile de hîrtie cu alte substanţe. O mare parte din aceste proteine sînt folosite la fabricarea vopselelor de interior. Printre alte aplicaţii ale proteinelor industriale se numără materialele plastice, emulgatorii, cleiurile textile şi produsele alimentare cum este gelatina.

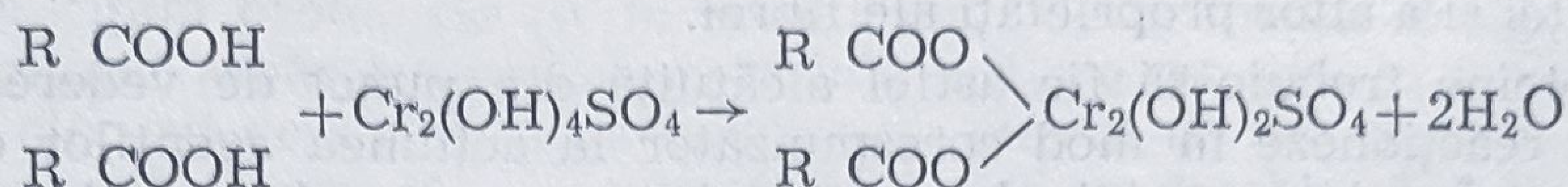
XXI.2. Obţinerea fibrelor proteice şi proprietăţile lor

Proteinele din lapte, cereale şi arahide au fost izolate şi regenerate în fibre prin metode umede de filare. Zeina, care este proteina din porumb şi caseina din laptele smîntînit au avut cel mai mare succes. După izolarea proteinelor prin tratamente acide şi numeroase extracţii, materialul brut este dizolvat în soluţie apoasă de NaOH şi supus operaţiei de maturaţie pînă la un anumit nivel de depolimerizare. După filtrare şi dezaerare şi la anumită viscozitate, soluţia este extrusă prin orificiile filierei într-o baie de coagulare slab acidă unde proteina este regenerată printr-un mecanism de precipitare. Fibrele astfel obţinute sînt puţin rezistente şi extrem de elastice şi numai unei mici cantităţi i se poate da o orientare prin etirare.

Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor lor mecanice, este necesar să se creeze legături între lanţurile proteice, lucru la care se ajunge prin tratare cu aldehida formică care reacţionează cu grupele amino ale macromoleculelor proteinei astfel :



Se pot folosi şi săruri ale metalelor polivalente care reacţionează cu grupele carboxil ale proteinei, atunci reacţia decurge după formula:



$$\begin{matrix} R\ COOH \\ R\ COOH \end{matrix} + Cr_2(OH)_4SO_4 \rightarrow \begin{matrix} R\ COO \\ R\ COO \end{matrix} \rangle Cr_2(OH)_2SO_4 + 2H_2O$$

unde R este un rest de aminoacid.

Prin aceste tratamente, proprietăţile fizico-chimice şi mecanice ale fibrelor se schimbă, rezistenţa creşte, pierderea rezistenţei în stare umedă scade, la fel solubilitatea şi contracţia fibrelor în apă fierbinte.

Tratarea fibrelor cu aldehidă formică se face de obicei în cîteva faze:
— faza iniţială în baia de filare;
— tratarea prealabilă;
— tratarea finală.

Eşalonarea tratării într-o serie de faze se explică prin faptul că fibrele proteice formate se supun, în majoritatea cazurilor unei întinderi suplimentare. Cantitatea totală de aldehidă formică fixată de fibre atinge 2—3% din greutatea lor.

Cantitatea de HCHO fixată şi modul de reacţie cu grupele amino şi imino ale proteinei depind de condiţiile de lucru, în special de *p*H-ul mediului. Cu cît acest *p*H este mai mic, reacţia dintre proteine şi aldehidă formică se produce mai repede, dar mai neuniform. În majoritatea cazurilor, în scopul măririi uniformităţii de reacţie, se face tratarea fibrelor cu aldehidă formică la *p*H = 4—5.

Procesul tehnologic de obţinere a soluţiei de filare şi aparatura sînt aceleaşi de la prepararea viscozei. Pentru mărirea vitezei şi uniformităţii de dizolvare a proteinelor, trebuie provocată umflarea lor prealabilă în apă sau într-o soluţie de NaOH 0,1%. Proteinele umflate se dizolvă repede şi uniform, prin adăugarea ulterioară a cantităţii necesare de solvent.

Fibrele din proteine regenerate sînt relativ slabe şi elastice. În cazul majorităţii fibrelor proprietăţile mecanice sînt dependente de gradul de orientare şi de extensia legăturilor (tabelul XXI.1).

TABELUL XXI.1.

Proprietăţile tipice ale fibrelor proteice vegetale

Rezistenţa la rupere, g/den	
— condiţionat	0,8—12
— umed	0,3—0,7
Alungirea, %	
— condiţionat	30—40
— umed	40—70
Modulul de elasticitate, g/den	
— condiţionat	25,0
Greutatea specifică	1,2—1,3

Rezistența în stare umedă este mai mică de jumătate decît valoarea unei fibre din amestec, în timp ce alungirea este crescută mult. În multe privințe, în special ca proprietăți chimice, fibrele proteice se aseamănă cu fibrele naturale de origine animală. Ele pot fi vopsite cu o serie de coloranți utilizați pentru lînă și proprietățile lor mecanice în condiții standard sînt foarte asemănătoare cu acelea ale lînei.

Încercarea de a comercializa fibrele din proteine animale și vegetale regenerate nu a fost reușită, deși, experimental s-au fabricat fibre proteice regenerate din lînă, melasă, cheratină din pene, colagen și caseină.

Fibrele proteice sînt puternic hidrofile. Pentru înlăturarea acestui defect și mărirea stabilității fibrelor proteice față de acțiunea apei fierbinți, s-a propus ca ele să fie supuse unor tratamente suplimentare, de exemplu :

— acetilarea ;
— tratarea suplimentară cu CH_2O în mediu acid ;
— tratarea cu săruri de crom ;
— dezaminarea sau tratarea cu tetraclorură de siliciu.

Toate aceste operații au scopul de a scădea hidrofilia fibrelor prin introducerea diferitelor grupe hidrofobe în macromoleculele proteinei sau prin formarea suplimentară de legături chimice între macromolecule datorită reacției dintre substanțele folosite și grupele libere amino sau imino ale moleculelor de proteină.

XXI.3. Diferitele tipuri de fibre artificiale proteice

XXI.3.1. *Fibrele din caseină*

Acestea au fost primele fibre proteice obținute în condiții industriale în perioada anilor 1935—1940. Această fibră denumită Lanital a fost obținută, prima oară, prin 1935, de Antonio Ferreti de la societatea italiană „Snia Viscosa". Caseina intră în compoziția laptelui, în care se găsește sub formă de sare de calciu, în procent de 3—4%. Din punct de vedere al aminoacizilor care intră în compoziția sa, caseina se aseamănă cu lîna, deosebindu-se doar printr-un conținut mai mic în cistină. În majoritate, caseina este formată din serină și acid ortofosforic, fiind o fosfoproteină cu 0,99% P. Caseina poate fi separată din lapte prin acțiunea acizilor clorhidric sau acetic, sau folosind fermenți. Întrucît la separarea caseinei acide are loc o descompunere a sării de calciu a poli-α-amino-acidului, caseina acidă conține mai puțină cenușă și de aceea este preferată la obținerea fibrelor. Pentru obținerea Lanitalului se pleacă de la lapte smîntînit, încălzit timp de o oră la 45 °C, după tratare cu H_2SO_4 pînă la un $pH = 2,9—3$. Caseina precipită ca flocoane, care se filtrează, se spală și se usucă la temperaturi joase.

Caseina este apoi trecută în soluţie, în scopul obţinerii soluţiei de filare. Drept solvent se utilizează hidroxidul de sodiu, fosfatul trisodic, amoniacul, pentasulfura de sodiu în exces faţă de minimul cerut.

Soluţia de filare se filtrează de trei ori, se desaerează şi apoi se filează prin metoda umedă folosind o baie de precipitare puternic acidă (10% H_2SO_4, 20—22% Na_2SO_4 şi uneori sulfat de aluminiu, la temperatura de 20—25 °C). Filamentele se unesc într-o panglică denumită meşă care în scopul măririi rezistenţei este supusă unei aşa-numite „tăbăciri" preliminare, într-o baie formată din 10% sulfat de sodiu, 10% sulfat de aluminiu şi 5% aldehidă formică.

Ameliorări remarcabile de rezistenţă în stare umedă se realizează supunînd fibrele, după o primă acţiune chimică, la o puternică tensiune mecanică (100—500%). Dacă „tăbăcirea" preliminară se face cu săruri de aluminiu sau ale altor metale polivalente, fibrele se trec, după întindere, printr-o soluţie de acetat de sodiu de 20—30% la $pH=6$. Printr-o reacţie de dublă descompunere se formează o sare bazică de aluminiu, care provoacă o „tăbăcire" suplimentară a fibrelor.

Toate trei faze ale procesului pot fi executate la temperaturi diferite. După întărire şi uscare, se produce o contractare aşa fel încît alungirea se va ridica final la 100%. În timpul întinderii, fibra este trecută printr-o baie care conţine apă la 40 °C şi intră final în a doua baie de „tăbăcire". Lanitalul rezistă chiar la fierbere pronunţată, putîndu-se vopsi cu coloranţi de crom. El se livrează filaturilor ca fibre scurte în baloturi de 225 kg. Lungimea de rupere a lui este de 9—10 km, la o alungire de maximum 50%.

Cu toată originea ei animală, această fibră se comportă la vopsire mai bine decît mătasea naturală, celofibra sau chiar mătasea artificială. Uscarea materialului vopsit se face la temperatură moderată. Cît priveşte rentabilitatea fibrei, dacă se raportează la materia primă este de reţinut că din 100 litri de lapte smîntînit se obţin 3 kg caseină, ceea ce duce la tot atîtea kilograme de lînă artificială.

Fibre asemănătoare Lanitalului, provenite din caseina animală, se întîlnesc în Germania sub denumirea de Tiolan şi Thiozell şi în S.U.A. sub aceea de Aralac.

XXI.3.2. *Fibre proteice vegetale*

Posibilitatea de folosire a proteinelor în fibre depinde de o serie de factori economici şi tehnologici. Este absolut necesar ca proteina să fie incoloră sau să producă, cel puţin, fibre care să poată fi albite. Seminţele de bumbac, arahide şi ricin, deşi nu se găsesc în cantităţile în care se află celelalte produse vegetale, sînt demne de menţionat ca materii prime pentru fibre.

XXI.3.2.1. **Fibrele din zeină (Vicara)**

Zeina se găseşte în cantităţi însemnate în făina de porumb şi este una din puţinele proteine solubile în solvenţi organici. Ea a fost izolată prima oară în anul 1829, dar fibre din ea nu s-au fabricat decît în 1935. Producţia industrială a Vicarei a început la sfîrşitul anului 1948.

Zeina se izolează din glutin prin extragere cu alcool izopropilic, fără ca ceilalţi componenţi aflaţi în făină să poată trece în soluţie şi deci să impurifice zeina. Proprietatea principală a zeinei este structura ei fibroasă, alături de o greutate moleculară mare. Zeina separată se dizolvă într-o soluţie diluată de NaOH ($pH=11,3—12,3$), obţinîndu-se o soluţie vîscoasă de filare căreia i se adaugă o cantitate mică de uree, cu scopul denaturării parţiale a proteinei şi aldehidă formică. Soluţia de filare care conţine : 13% zeină, 0,3—0,4% hidroxid de sodiu, 0,5% aldehidă formică şi 1,5% uree se lasă în repaos 48—72 ore, în care timp viscozitatea creşte. Drept baie de filare se utilizează : 4,7% acid sulfuric, 3,1% acid acetic şi 4,5% sulfat de zinc.

Panglica rezultată se supune formolării preliminare timp de 30 minute, într-o baie care conţine 10% aldehidă formică, 5% sulfat de sodiu şi 1% sulfat de amoniu, apoi fibrele sînt întinse cu 200—300% şi se trece la tratarea lor suplimentară cu CH_2O sau la alt tratament, în scopul măririi stabilităţii fibrelor faţă de acţiunea apei fierbinţi.

Vicara este o fibră netedă, moale, cu luciu moderat, de o culoare care variază de la crem la galben auriu. Lungimea de rupere este de 9—12 km. În stare umedă rezistenţa acestor fibre nu scade mai mult de 50—55%. Ea nu este termoplastică, avînd o rezistenţă excelentă la acţiunea căldurii uscate, timp îndelungat.

Conţinutul Vicarei în acizi aminici este aproximativ constant, pH-ul fibrei se reglează la 3—4 înainte de expediere. Din punct de vedere a compoziţiei Vicara are :

10,0% alanină	25,0% leucină şi izoleucină
30,0% acid glutamic	6,0% tirozina
8,0% fenil-alanină	9,0% proilină
1,0% cistină	2,5% metionină
8,5% alţi amino acizi	

Vicara are o rezistenţă extraordinară la alcalii şi este singura fibră proteică care se comportă astfel. Datorită acestei importante proprietăţi, Vicara poate fi carbonizată, mercerizată, colorată cu coloranţi acizi sau bazici la temperatură ridicată. Fibra nu este atacată de molii şi de gîndaci şi este foarte rezistentă la mucegai. Sub pămînt, timp de 7 zile a pierdut numai 10% din rezistenţa ei, în timp ce o ţesătură analogă de bumbac s-a deteriorat complet.

Ea se lucrează în amestec cu bumbac sau viscoză în proporţie de 30—40% fibre zeină în amestec.

XXI.3.2.2. Fibre din proteine de arahide

În arahide există 25—28% proteine, care se extrag cu o soluţie de 0,1—0,2% sodă ($pH=8$). Soluţia de filare conţine 20—30% proteine şi 0,5% NaOH. Filarea se face la 25—40 °C într-o baie care conţine 1% H_2SO_4 şi 25% Na_2SO_4. Fibrele formate se supun tratării cu CH_2O, într-o soluţie saturată de săruri şi tratamentele ulterioare analoage acestora, care se fac şi pentru alte fibre artificiale. Aceste fibre se produc sub denumirea de „Ardil" şi au în principiu aceleaşi caracteristici ca şi fibrele de caseină.

O altă varietate comercială de fibre din arahide este fibra Sarelon. Soluţia apoasă de 18—20% proteine la care se adaugă ulei, agenţi de emulsie şi plastifianţi, se dezaerează şi filează prin metoda umedă într-o baie care conţine: 5,0% H_2SO_4, 20% Na_2SO_4 şi 15% dextroză. Firul obţinut este supus unei aşa-zise vulcanizări cu ajutorul unei soluţii apoase, menţinută la 50 °C şi conţinînd 10% Na_2SO_4, 5% CH_2O şi 3% H_2SO_4. Firul astfel întărit este supus la două întinderi succesive, apoi o nouă întărire şi o a treia întindere care duce la o alungire totală de 470%.

Ardilul şi Sarelonul nu sînt atacate de molii, datorită aldehidei formice pe care o conţine. Ele suportă bine acţiunea căldurii uscate, dar rezistenţa lor mecanică scade considerabil în stare umedă. Aceste fibre se vopsesc uşor cu ajutorul coloranţilor de lînă. Rezultate particulare bune s-au obţinut filînd un amestec de 10% lînă, 45% viscoză şi 45% Ardil.

XXI.3.2.3. Fibre proteice din soia

Fibra din soia este una dintre primele fibre fabricate plecînd de la proteine neanimale care au obţinut o importanţă comercială. Principalele faze în fabricarea fibrei de soia sînt următoarele:

Se începe prin extragerea uleiului din boabe de soia, prin intermediul solvenţilor şi se obţine o turtă de soia din care se extrage proteina cu o soluţie de 0,1% sulfit de sodiu. Soluţia obţinută este clarificată prin filtrare sau prin centrifugare şi se precipită proteina prin adaos de acid. Precipitatul obţinut este spălat şi uscat. Apoi se dizolvă pentru a obţine o soluţie vîscoasă, de consistenţa melasei. Soluţia maturată este trimisă sub presiune prin filieră în baia acidă de coagulare. Filamentele astfel obţinute sînt depănate pe bobine sau pe tambure, în timp ce ele suferă o oarecare alungire în momentul depanării. Fibra este apoi întărită prin trecerea printr-o baie de formaldehidă uscată în anumite condiţii de temperatură şi umiditate, apoi tăiată la dimensiuni determinate este gata pentru expediţie.

Rezistenţa fibrei de soia este egală cu 55% din aceea a unei calităţi corespunzătoare de lînă şi cu 24% rezistenţa în stare umedă. Încălzită la 105 °C fibra de soia se îngălbeneşte, la fel ca cele din caseină animală Aralac şi Lanital, deci această fibră nu este susceptibilă de a rezista la temperaturi ridicate. Fibrele proteice datorită asemănării cu lînă sînt în

unele privințe mai apreciate decît cele celulozice. Soluția poate fi amestecată cu soluții de viscoză gata de filare (20÷80 părți) și pot fi asociate una cu alta, pentru obținerea de fibre proteo-celulozice [535, 536].

XXI.3.2.4. Fibre proteice din ricin

Acestea se obțin printr-o agitare a unui amestec format din : aldehidă formică de 40%, 2 p ; glicerină, 2 p ; globulină din grăunțe de ricin, 25 p ; uree cristalizată, 30 p.

Dispersia proteinei se efectuează rapid și soluția este întîi filtrată și centrifugată, apoi dezaerată. Viscozitatea soluției crește mult în cele patru zile care urmează și în care are loc maturația amestecului. Filarea are loc într-o baie de următoarea compoziție : sulfit de sodiu, 10 p ; acid acetic glacial, 5 p ; aldehidă formică de 40%, 2,5 p ; apă, 80 p. Filarea se face cu o viteză de 70—80 m/mm.

În diferite țări se fabrică fibre proteice animale și vegetale, cu următoarele denumiri comerciale : Ardil, Fibrolane (Anglia) ; Cazein, Lanital (Belgia) ; Merinova (Italia) ; Silicool (Japonia) ; Cazenka, Casalane (Olanda) ; Polana, Wipolan (Polonia) ; Soilon, Zycon, Caslon, Vicara, Azlon și Sarelon (S.U.A.).

XXII. Fibre artificiale de natură anorganică

XXII.1. Procedee tehnologice de obținere a fibrelor de sticlă

Fibrele de sticlă sînt fibre artificiale de origine minerală, ce fac trecerea între fibrele artificiale și cele sintetice [1].

Dat fiind faptul că în obținerea lor, omul intervine cu o serie de procese chimice, a dus la plasarea lor ca tehnologie printre fibrele artificiale.

Materia primă de plecare pentru fibrele de sticlă o constituie un amestec de siliciu, var, alcalii, magneziu și borax, care prin topire se transformă în bile calibrate cu diametru de 18—20 mm și greutatea de 10 g din care se pot fila 160 km fir. Această formă permite alimentarea regulată și uniformă a unui cuptor de topire cu încălzire electrică.

Din sticlă se fabrică în prezent mătase, vată de sticlă și fetru. La noi în țară se fabrică la Combinatul „Karl Marx" vată de sticlă pentru izolații electrice, termice și fonice.

La obținerea fibrei de sticlă apte pentru produse textile se utilizează practic două procedee :

1 — obținerea fibrelor discontinui, Verane

2 — procedeul de obținere a firului continuu, Silione.

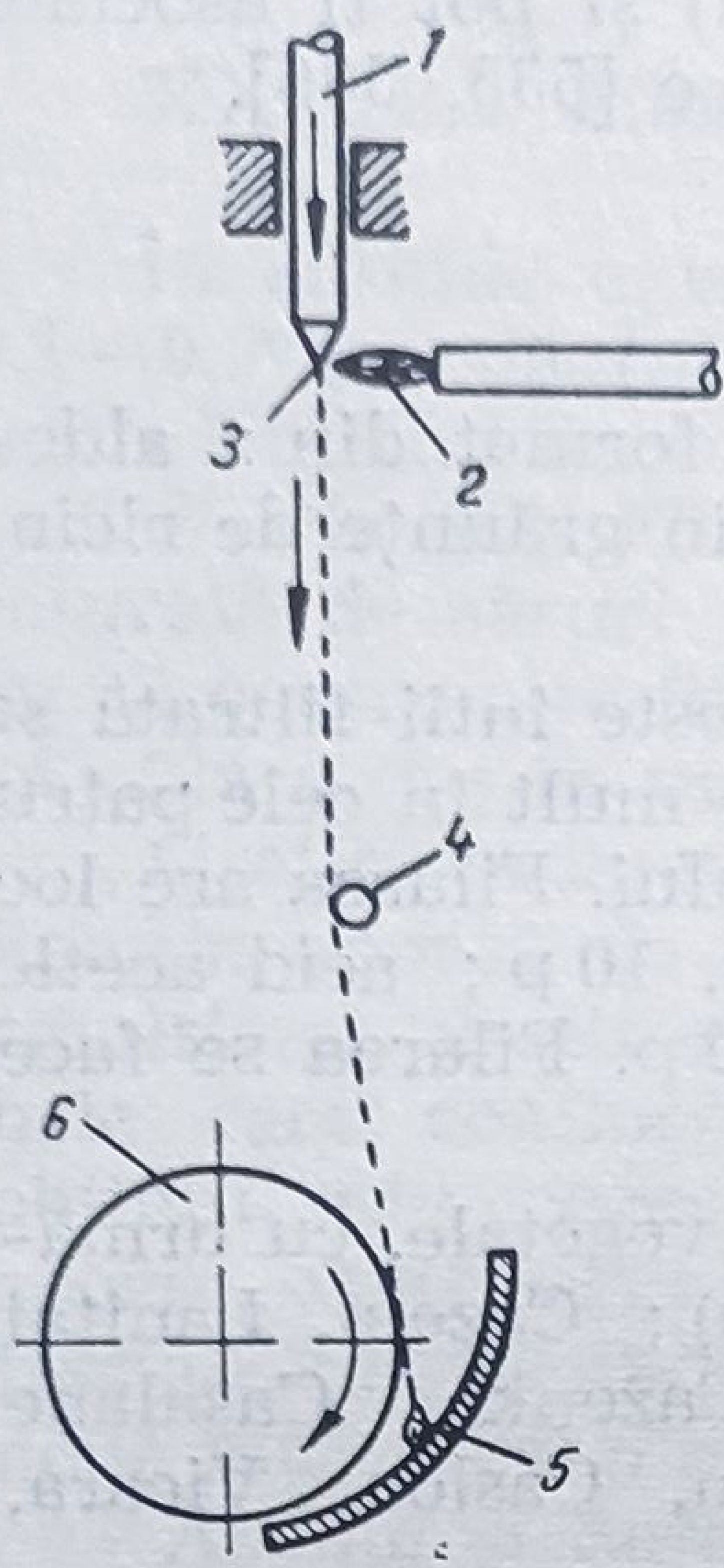


Fig. XXII.1. Schema instalației de obținere a vatei de sticlă:
1 — buncăr pentru materia primă; 2 — cuptorul de topire; 3 — filieră; 4 — orificii cu abur; 5 — liant; 6 — tambur pentru absorbția fibrei.

La ambele procedee se pleacă de la bilele calibrate, obținute inițial care apoi sînt retopite. Cuptorul de topire este confecționat din platină și prevăzut la partea inferioară cu filiere încălzite automat. Căzînd în cuptorul încins, bilele se topesc, iar prin orificiile filierei ies în afară șuvițe argintii de sticlă, care sînt prinse repede de o serie de tamburi rotativi și întinse. Schema de obținere a vatei de sticlă este reprezentată în fig. XXII.1.

Materia primă sub forma de bile calibrate din buncărul *1* este condusă la cuptorul *2* și topită. Masa topită se scurge sub formă de șuvițe fine prin orificiile filierei *3*. Aceste șuvițe sînt preluate de înaltă presiune trimisă prin orificiile *4*, smulse și tăiate sub formă de fibre de către tamburul *6*, la care se adaugă liant din vasul *5*. Fibrele astfel tratate trec în uscător din care ies apoi pe banda transportoare plăcile izolante. Forma finală a vatei de sticlă poate fi variată. Astfel se pot obține plăci subțiri de 25 mm sau groase de 152 mm, la densitate de 1,4 kg/m^2—53,7 kg/m^2, sau poate fi sub formă de lînă albă fibroasă fără liant.

În acest ultim caz, vata de sticlă este foarte ușoară , 1 m^3 cîntărind 25 kg. În mod normal într-un metru cub de sticlă la 40 litri sticlă sînt cuprinși 966 litri aer, fapt care determină capacitatea crescută de izolare.

Prepararea fibrelor de sticlă după procedeele amintite este redată schematic în fig. XXII.2, a, b.

Fibrele scurte „Verane" sau „Vistra" după denumirea din U.R.S.S. se obțin prin suflarea șuvițelor de sticlă ieșite din filieră cu abur de înaltă presiune sau cu aer comprimat obținîndu-se final fibră scurtă similară fibrei de bumbac. Această fibră cade într-o încăpere în care este uleiată, apoi uscată este trecută pe un tambur rotativ perforat pe suprafața căreia sub acțiunea vidului are loc aranjarea fibrelor sub formă de cojoc (rulare de fibre) care servește ca materie primă pentru producerea diferitelor tipuri de țesături de sticlă.

Firul continuu „Silione" se obține prin prinderea filamentelor ieșite din filiere pe o bobină cu o viteză liniară de 2—500 m/min. Cu cît viteza bobinei este mai mare cu atît se obține o fibră mai subțire. Filierele au un număr de 102 orificii, iar cele 102 filamente sînt ancolate în momentul reunirii în fir. Calitatea produsului depinde în mod direct de temperatura de curgere a masei topite și de viteza de alimentare a filierei care trebuie să fie constantă și egală cu debitul cuptorului de topire.

Se obțin fire aproape invizibile, care se aseamănă cu cele de mătase artificială celulozică. Aceste fire sînt de circa 50 de ori mai subțiri decît părul de om. Pentru a putea fi prelucrate cu mașini textile, este necesar ca diametrul lor să nu depășească 5 μ.

XXII.2. Proprietățile fibrelor de sticlă

Cu cît firul de sticlă este mai subțire cu atît prezintă o rezistență mai mare (Tabelul XXII.1).

Cercetările efectuate în U.R.S.S., au dovedit că rezistența ridicată a fibrelor se realizează efectiv în structurile anizotrope, care permit rezolvarea celor mai importante probleme ale tehnicii actuale, pe care le ridică necesitățile crescînde de materiale de construcție care trebuie să fie ușoare și foarte rezistente.

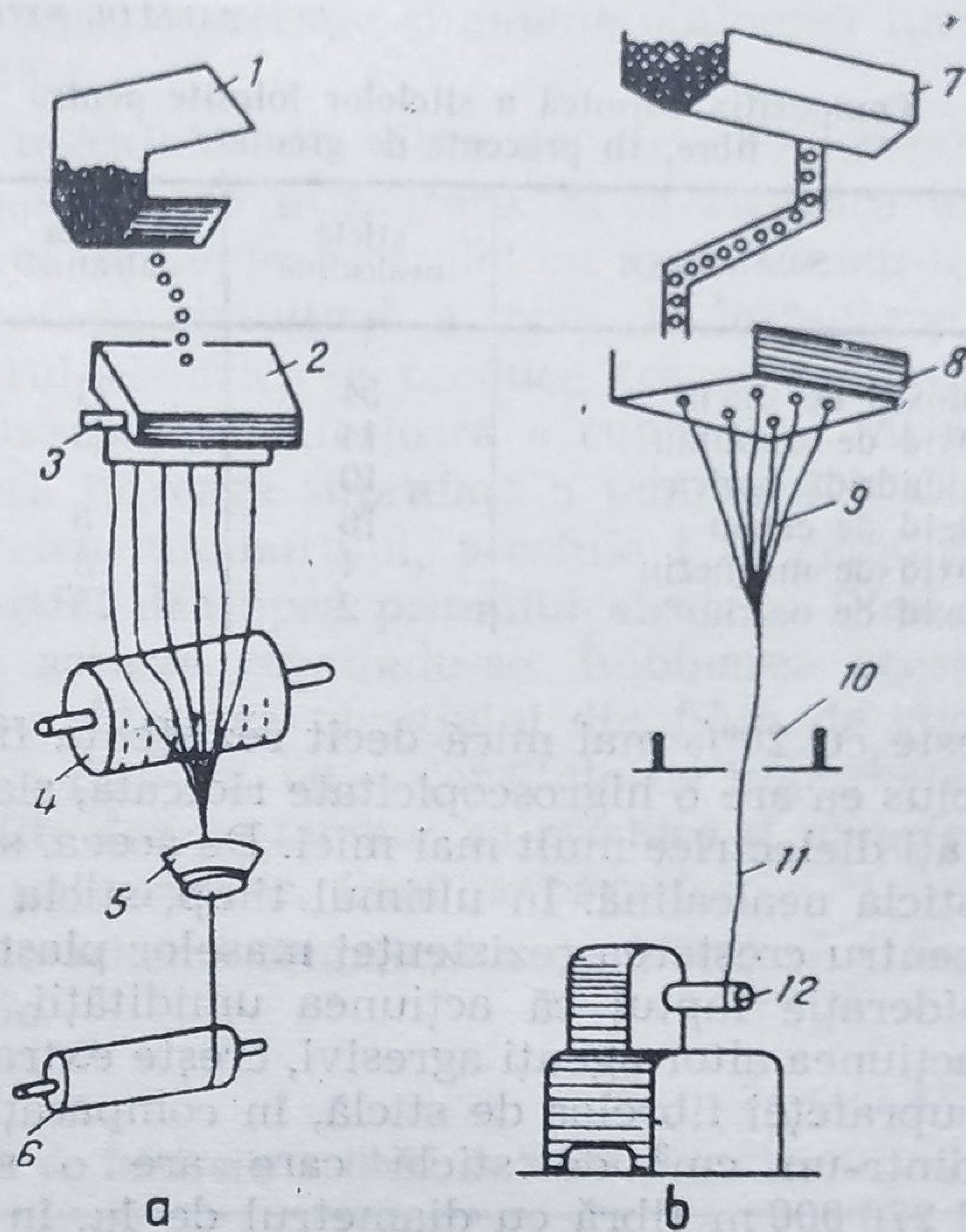


Fig. XXII.2. Schema preparării fibrelor de sticlă:

a — procedeul discontinuu:
1 — siloz cu bile de sticlă; *2* — cuptorul pentru topire; *3* — aer comprimat; *4* — tambur pentru absorbția fibrei; *5* — firul din fibre scurte; *6* — bobina de recepție;
b — procedeul continuu:
7 — siloz cu bile de sticlă; *8* — cuptor de topire; *9* — filamente continui; *10* — mănunchiul de filamente; *11* — firul de mătase din sticlă; *12* — cap de înfășurare.

Fibrele de sticlă au rezistență mare la rupere, modul ridicat de electricitate, higroscopicitate mică, proprietăți dielectrice bune, stabilitate chimică mare, rezistență la umiditate, neinflamabilitate etc. Rezistența la rupere a fibrelor de sticlă este de 10 ori mai mare decît a majorității

TABELUL XXII.1

Rezistența la rupere a unor fibre, în kg/mm²

Felul materialului	Diametrul probei filiforme, μ	Proba groasă	Proba filiformă
Sticlă de cuarț	3 — 6	6 — 8	1 000 — 2 500
Sticlă din silicați	2 — 6	4 — 6	200 — 600
Carbinol	3 — 6	2,4 — 2,8	50 — 80
Clorură de viniliden	15 — 20	2,8 — 4,9	28 — 38
Acetat de celuloză	15 — 20	5,3 — 8,7	15 — 20

TABELUL XXII.2

Compoziția chimică a sticlelor folosite pentru fibre, în procente de greutate

Substanța	sticlă nealcalină	sticlă alcalină
Bioxid de siliciu	54	71
Oxid de aluminiu	14	3
Anhidridă borică	10	—
Oxid de calciu	16	8
Oxid de magneziu	4	3
Oxid de natriu	2	15

fibrelor textile. S-a stabilit că rezistența fibrei de sticlă crește brusc cu micșorarea diametrului la o reducere a diametrului de la 20μ la 2μ, rezistența fibrei de sticlă crește de aproximativ 10 ori. Asupra rezistenței fibrelor, are o mare influență și compoziția chimică a sticlei (tabelul XXII.2).

Rezistența fibrelor de sticlă cu compoziție alcalină este cu 20% mai mică decît rezistența fibrei cu compoziție nealcalină, în plus ea are o higroscopicitate ridicată, slabă stabilitate chimică și proprietăți dielectrice mult mai mici. De aceea, se folosește pentru fibre în special sticla nealcalină. În ultimul timp, sticla este folosită cu succes ca suport pentru creșterea rezistenței maselor plastice. Este necesar să se ia în considerație faptul că acțiunea umidității mediului înconjurător, egală cu acțiunea altor agenți agresivi, crește extraordinar de mult în urma mărimii suprafeței fibrelor de sticlă, în comparație cu sticla masivă. De exemplu, dintr-un cm^3 de sticlă care are o suprafață de 6 cm^2, se pot trage 1 270 000 m fibră cu diametrul de 1μ, în care caz suprafața este egală cu 40 000 cm^3, adică o mărire considerabilă de 6 670 ori mai mare decît suprafața inițială. Influența agenților externi ca umiditatea atmosferică și alți agenți, asupra fibrelor de sticlă neprotejate se mărește în așa măsură, încît fibra se distruge extrem de repede. Prin păstrarea îndelungată a țesăturilor de sticlă în depozit și sub acțiunea umidității s-au observat cazuri spontane de distrugere a acestor țesături. Din această cauză problema protejării suprafeței fibrei de sticlă, în momentul producerii ei capătă o deosebită importanță. Această problemă este rezolvată cu succes de tehnologia de fabricație a fibrelor din sticlă după metoda structurilor anizotrope.

XXII.3. Tehnologia de fabricație a materialelor fibroase din sticlă cu structură anizotropă

Actualmente se fabrică materiale plastice rezistente pe suport de material textil din fibre de sticlă (țesături, panglici, fire). Rezistența materialelor plastice din sticlă se determină în primul rînd prin rezistența structurii fibrelor din sticlă folosită pentru armarea lor.

Metoda structurilor anizotrope elimină dificultățile amintite în cazul fibrelor de sticlă Silione și Verane și deschide largi perspective pentru dezvoltarea producției de mase plastice. După această metodă, obținerea

produsului finit se reduce la o singură operaţie şi anume obţinerea furnirurilor (a stratificaţiilor) din sticlă.

Instalaţia pentru obţinerea placajului din fibre de sticlă se compune dintr-o sobă electrică şi un tambur de înfăşurare. Soba electrică este montată pe un cărucior care se poate deplasa paralel cu axul tamburului, cu o viteză variabilă. Prin rotirea simultană a tobei de înfăşurare şi mişcarea căruciorului cu cuptorul electric, se produce tragerea fibrelor de sticlă din firele care formează partea inferioară a cuptorului. Aceste fibre se depun paralel şi acoperă întreaga suprafaţă a tamburului. Cînd căruciorul ajunge la extremitatea tamburului, acestuia i se comunică mişcarea în sens invers şi astfel deasupra primului strat de fibră se depune un nou strat, operaţia aceasta repetîndu-se. Îmbinarea acestor două sisteme de mişcări permite obţinerea placajului din fibră de sticlă necesar suporturilor pentru mase plastice, cu o densitate de împachetare mare. Simultan cu înfăşurarea fibrelor pe tambur se produce şi umezirea cu liant care este trimis de un pulverizator, fixat pe cărucior.

În tabelul XXII.3 se prezintă schema tehnologică de fabricare a două materiale identice după destinaţie.

TABELUL XXII.3

Schema tehnologică de fabricaţie a fibrei de sticlă

Procesele de bază	Utilajele de bază
Structuri anizotrope	
Fabricarea fibrelor scurte	Cuptor electric cu pulverizator pentru umezire şi tambur de înfăşurare
Ţesătură din sticlă impregnată	
Fabricarea fibrei elementare	Cuptor electric, dispozitiv de uleiere şi înfăşurare
Desfăşurarea şi răsucirea iniţială a firului de sticlă	Maşini de desfăşurat şi de răsucit
Răsucirea firului de sticlă	Maşini de răsucit
Pregătirea urzelii	Maşini pentru urzit
Pregătirea bătăturii	Maşini pentru bătătură
Ţesutul	Războaie de ţesut
Spălarea şi uscarea ţesăturii	Maşini de spălat şi camere de uscat
Sortarea şi împachetarea	Maşini corespunzătoare
Impregnarea ţesăturii	Maşini pentru impregnare

Din compararea datelor tabelului XXII.3 rezultă în mod evident avantajele de bază ale fabricaţiei fibrei scurte pe baza obţinerii structurilor anizotrope care se pot rezuma astfel :

— simplitatea procesului tehnologic de obţinere ;

— evitarea formării unui parc de utilaj textil complicat ;

— reducerea necesarului de muncă fizică de aproximativ 10 ori, prin folosirea muncitorilor calificaţi într-o singură direcţie ;

— scurtarea sensibilă a duratei ciclului de producţie pentru prelucrarea materialului ;

— mărirea productivităţii muncii de 10—17 ori pentru produsele fabricate pe bază de fibră cu diametrul de 15—20μ.

XXII.4. Domeniile de întrebuinţare ale fibrelor de sticlă

Date fiind proprietăţile excepţionale ale fibrelor din sticlă acestea şi-au găsit multiple întrebuinţări, acolo unde pentru izolarea căldurii, frigului şi zgomotului se cere să avem o cantitate importantă de fibre individuale.

După prelucrări speciale, fibrele de sticlă continui şi discontinui se pot întrebuinţa ca :

— izolatoare electrice ;

— izolatoare calorice pentru vagoane, camioane şi remorci ;

— ţesături tehnice pentru filtrarea reactivilor chimici, acizi şi baze, atît la rece cît şi la cald ;

— sub formă de fire, reţele sau ţesături pentru armarea răşinilor artificiale ;

— ţesături neţesute (fibre impregnate) pentru întărirea hîrtiei, izolaţiilor pentru apă, la poduri, şosele şi fundaţii asociate cu asfalt şi păcură, ţesături decorative, curele, plăci sau piele artificiale.

La o temperatură normală banda de sticlă este de 25 de ori mai rezistentă decît aceea de azbest şi de 6 ori mai rezistentă decît banda de bumbac. La 260° bumbacul arde, iar sticla şi în aceste condiţi, este de 28 de ori mai rezistentă decît azbestul.

Recent fibrele de sticlă şi-au găsit aplicaţie în fabricarea hîrtiei, conferind acesteia o serie de avantaje importante, cum ar fi stabilitatea la căldură şi la agenţii chimici, faptul că nu prezintă fenomene de umflare în solvenţi, că prezintă o suprafaţă activă mare la filtrări şi în acelaşi timp posibilitatea unei filtrări mai fine.

Fibrele de sticlă impregnate cu răşini epoxidice, fenolice şi siliconice, se utilizează ca înlocuitori ai metalelor în construcţia avioanelor, a automobilelor etc.

În prezent se fabrică din fibre de sticlă sute de obiecte diferite, începînd cu curele de transmisie şi cabluri şi terminînd cu perdele ignifuge.

— evitarea formării unui parc de utilaj textil complicat ;

— reducerea necesarului de muncă fizică de aproximativ 10 ori, prin folosirea muncitorilor calificaţi într-o singură direcţie ;

— scurtarea sensibilă a duratei ciclului de producţie pentru prelucrarea materialului ;

— mărirea productivităţii muncii de 10—17 ori pentru produsele fabricate pe bază de fibră cu diametrul de 15—20μ.

XXII.4. Domeniile de întrebuinţare ale fibrelor de sticlă

Date fiind proprietăţile excepţionale ale fibrelor din sticlă acestea şi-au găsit multiple întrebuinţări, acolo unde pentru izolarea căldurii, frigului şi zgomotului se cere să avem o cantitate importantă de fibre individuale.

După prelucrări speciale, fibrele de sticlă continui şi discontinui se pot întrebuinţa ca :

— izolatoare electrice ;

— izolatoare calorice pentru vagoane, camioane şi remorci ;

— ţesături tehnice pentru filtrarea reactivilor chimici, acizi şi baze, atît la rece cît şi la cald ;

— sub formă de fire, reţele sau ţesături pentru armarea răşinilor artificiale ;

— ţesături neţesute (fibre impregnate) pentru întărirea hîrtiei, izolaţiilor pentru apă, la poduri, şosele şi fundaţii asociate cu asfalt şi păcură, ţesături decorative, curele, plăci sau piele artificiale.

La o temperatură normală banda de sticlă este de 25 de ori mai rezistentă decît aceea de azbest şi de 6 ori mai rezistentă decît banda de bumbac. La 260° bumbacul arde, iar sticla şi în aceste condiţi, este de 28 de ori mai rezistentă decît azbestul.

Recent fibrele de sticlă şi-au găsit aplicaţie în fabricarea hîrtiei, conferind acesteia o serie de avantaje importante, cum ar fi stabilitatea la căldură şi la agenţii chimici, faptul că nu prezintă fenomene de umflare în solvenţi, că prezintă o suprafaţă activă mare la filtrări şi în acelaşi timp posibilitatea unei filtrări mai fine.

Fibrele de sticlă impregnate cu răşini epoxidice, fenolice şi siliconice, se utilizează ca înlocuitori ai metalelor în construcţia avioanelor, a automobilelor etc.

În prezent se fabrică din fibre de sticlă sute de obiecte diferite, începînd cu curele de transmisie şi cabluri şi terminînd cu perdele ignifuge.

XXIII. Noi fibre chimice de origine minerală cu perspective de dezvoltare în viitor. Fibre carbon şi fibre grafit

Filamentul de carbon folosit pentru prima oară de Thomas Edison în 1889, a fost dat uitării pînă în 1950, cînd americanii s-au interesat din nou de fibra carbon. Lucrul se explică prin faptul că însuşirile deosebite ale acestei fibre cum ar fi stabilitatea la temperaturi ridicate, rezistenţă mecanică şi greutate specifică scăzută prezintă un interes deosebit pentru domeniul tehnicii spaţiale. Astfel, în 1969, au fost produse în S.U.A. aproape 100 tone fibre carbon din viscoză, 80% din această cantitate fiind utilizată pentru rachete. În Anglia se foloseşte cu succes din 1960, fibra carbon obţinută din P.A.N., iar în Japonia încă din 1961, se obţine fibră carbon din P.A.N., lignină, P.V.A. şi smoală.

Fibrele carbon pot fi clasificate în două categorii : fibre produse la temperaturi sub 1 500 °C (fibra carbon deci fibra C) şi fibre obţinute la temperaturi de peste 2 000 °C (fibra grafit deci fibra G). Proprietăţile acestor fibre sînt similare (rezistenţa la întindere 10 t/cm^2 şi modulul de elasticitate 1 000 t/cm^2). În caz că fibra G este grafitizată în condiţii de tensionare, aceste caracteristici ating valori mult superioare, 15 t/cm^2 şi 2 000 t/cm^2 respectiv, corespunzînd fibrei denumite „fibra G cu modul ridicat“ [537].

Numărul extrem de mare de combinaţii pe care le formează carbonul se datoreşte tendinţei atomilor de carbon de a se uni prin legături covalente puternice. Cînd legătura se produce în toate cele trei dimensiuni, rezultă structuri de tipul diamantului, în două dimensiuni de tipul grafitului şi într-o singură dimensiune gama largă de combinaţii organice. Polimerii organici şi sintetici sînt formaţi din catene suficient de lungi, iar fibrele sînt constituite din macromolecule filiforme. Fibrele de carbon care se produc în prezent pe scară industrială prezintă din punct de vedere microscopic structura fibrelor organice, în timp ce microstructura cristalină este de tipul grafitului.

Fibre de carbon pentru utilizări speciale de volum redus, cum au fost filamentele lămpilor cu incandescenţă, sînt cunoscute de mult timp şi erau obţinute prin carbonizarea fără precauţii speciale a fibrelor naturale sau artificiale. Proprietăţile lor fizico-mecanice erau însă nesatisfăcătoare. În prezent, fabricarea fibrelor carbon s-a orientat către realizarea de fibre cu grad de orientare ridicat, plecînd de la fibre care posedă acest grad de orientare şi evitînd cu stricteţe ca în timpul procesului tehnologic să se producă dezorganizarea structurii iniţiale.

Fibrele carbon se caracterizează prin termostabilitate ridicată, fiind obţinute la temperaturi înalte şi nu în toate cazurile această proprietate

este suficient de bine valorificată. Frecvent fibrele carbon se folosesc pentru armare, încorporate în diferite materiale plastice a căror termostabilitate este cu mult inferioară comparativ cu a fibrelor ceea ce limitează bineînţeles temperatura de utilizare. În prezent, se studiază încorporarea fibrelor, din acest motiv, în matrice metalice sau ceramice. Fibrele carbon au fost preparate aproximativ la începutul secolului plecînd de la fibrele celulozice în condiţii controlate de piroliză, în vederea utilizării ca filament în primele lămpi cu incandescenţă. De circa 10 ani s-au descoperit progresiv metode de fabricaţie a fibrelor carbon prezentînd un ansamblu de caracteristici mecanice de nivel excepţional. Aceste studii s-au făcut în principal în S.U.A. asupra fibrelor obţinute plecînd de la celuloză, iar la începutul anilor 1960, japonezii au publicat un prim studiu teoretic foarte complet a pirolizei fibrelor sintetice. În Anglia [538] studiul pirolizei fibrelor acrilice a fost urmărit în mod activ şi s-au pus la punct fibre de calitate excepţională, care sînt produse acum pe scară industrială pentru industria britanică. În Franţa, grupul RHONE POULENC şi CARBONE-LORRAINE au pus la punct produse de calitatea standardelor internaţionale.

Fibrele carbon reţin la stare macromoleculară, caracteristica unidimensională a fibrei organice precursoare, dar la scară micromoleculară structura cristalină este grafitică. Fibrele carbon cu rezistenţă şi modul ridicat, au o structură superior orientată. Cotitura în dezvoltarea lor a avut loc cînd s-a descoperit un mijloc de conversie a moleculelor de polimer superior cimentate într-o fibră organică, în cristalele de grafit orientate, aceasta implică în mod obişnuit încălzirea pînă la cel puţin 1 500 °C. În cadrul procesului, macromoleculele organice sînt pirolizate pentru a îndepărta toate elementele cu excepţia carbonului fără a perturba configuraţia catenei centrale de carbon. Condiţia care trebuie îndeplinită de polimerul precursor este ca încălzit, să nu se topească înainte de descompunere. Această condiţie este satisfăcută de doi polimeri şi anume poliacrilonitrilul şi celuloza. În poliacrilonitril grupa cian foarte polară, dă forţe puternice dipol—dipol, care inhibă mişcarea moleculară. În celuloză, unitatea care se repetă este un alcool trihidric β-glucoză, astfel că forţele intermoleculare rezultă din interacţiunile de legare a hidrogenului, din grupele hidroxilice şi catenele moleculare învecinate.

Cele mai importante materiale folosite în prezent pentru obţinerea fibrei carbon sînt următoarele :

— celuloza care are avantajul că se carbonizează fără topire dar din cauza conţinutului ridicat de oxigen, prezintă un randament scăzut la carbonizare (15—20%) şi un aspect spongios deci sînt necesare condiţii speciale de carbonizare ;

— fibrele P.A.N. special preparate se pot obţine relativ uşor, iar din ele se fabrică fibre carbon cu randamente mai bune decît cele obţinute din celuloză. Pretratate şi tensionate, fibrele P.A.N. pot fi folosite pentru obţinerea de fibre G cu modul ridicat ;

— smoala obţinută prin piroliza petrolului la temperaturi de peste 900 °C şi supusă la anumite tratamente fizico-chimice, este un produs solid la temperatura ordinară, bogat în carbon şi hidrogen şi uşor filabil. Fibra obţinută este supusă unui tratament de suprafaţă şi care permite încălzirea pînă la carbonizare (1 000—1 500 °C), evitîndu-se topirea. Fibra G se poate obţine din fibra C. La fel, fibra G cu modul ridicat (procedeul Kureha).

— fibra carbon obţinută din lignină are un preţ de cost mai scăzut faţă de celelalte fibre şi un proces de obţinere mai simplu cu randamente mai ridicate. În Japonia se obţine fibră carbon cu jumătate de preţ faţă de S.U.A.

Lignina cu structură chimică încă inexact cunoscută, se dizolvă în alcalii, se amestecă cu P.V.A., ca liant, se filează prin procedeul uscat, se încălzeşte la circa 1 000 °C pentru a obţine fibra G. Lignina prezintă avantajul faţă de celelalte materiale iniţiale, că nu necesită o pretratare înainte de carbonizare, în scopul evitării topirii. Rezistenţa la temperaturi ridicate şi la coroziune variază cu temperatura de carbonizare.

Fibra carbon este folosită pentru izolaţii termice ca şi în industria chimică şi în industria oţelului. Fibra C absoarbe radiaţiile radio, iar fibra G le reflectă aceste însuşiri sînt folosite la calculatoare în industria electronică şi pentru încălzitoare plane. Cel mai important domeniu de aplicare a fibrei G este fabricarea de materiale mixte în care fibra C este combinată cu materiale plastice, cauciuc, metale şi materiale ceramice. Se recomandă materialele plastice ce conţin fluor (politetrafluoretilenă). Materialele mixte se folosesc în special în părţile principale ale rachetelor care trebuie să fie foarte rezistente la temperaturi ridicate. Pentru ridicarea rezistenţei la temperatură înaltă se folosesc materiale mixte, cu răşini fenolice sau siliconice, iar pentru mărirea rezistenţei mecanice se folosesc răşini epoxi. În multe cazuri, materialele mixte conţinînd carbon înlocuiesc metalele, avînd diverse aplicaţii industriale importante, limitate deocamdată de preţul încă ridicat.

Producătorii fibrelor de carbon sînt printre alţii firmele engleze Fothergill and Harvey, care din 1970, au pus pe piaţă o ţesătură de fibră carbon, care tratată cu răşină, e furnizată sub formă de material preimpregnat. Grupul britanic Courtaulds pune pe piaţă în acest an o panglică mixtă fibră de sticlă-fibră carbon, care poate fi utilizată pentru obţinerea poliesterilor aromaţi ca material de ranforsare.

O nouă fibră carbon comercială a fost lansată în cursul recentei convenţii americane de la Washington de către Grift-Loves Carbon Comp din New York, sub marca „Fortafil“. A fost prezentată capota unei maşini din răşină epoxi armată cu această fibră, greutatea ei fiind mai mică cu 50%. În prezent, se construieşte chiar şi un vas (şlep) cu fibre carbon ca material de ranforsare.

Fibrele grafit permit obţinerea polimerilor stratificaţi care, pentru o greutate dată sînt evident mai rigide decît în cazul ranforsării cu fibre

— smoala obținută prin piroliza petrolului la temperaturi de peste 900 °C și supusă la anumite tratamente fizico-chimice, este un produs solid la temperatura ordinară, bogat în carbon și hidrogen și ușor filabil. Fibra obținută este supusă unui tratament de suprafață și care permite încălzirea pînă la carbonizare (1 000—1 500 °C), evitîndu-se topirea. Fibra G se poate obține din fibra C. La fel, fibra G cu modul ridicat (procedeul Kureha).

— fibra carbon obținută din lignină are un preț de cost mai scăzut față de celelalte fibre și un proces de obținere mai simplu cu randamente mai ridicate. În Japonia se obține fibră carbon cu jumătate de preț față de S.U.A.

Lignina cu structură chimică încă inexact cunoscută, se dizolvă în alcalii, se amestecă cu P.V.A., ca liant, se filează prin procedeul uscat, se încălzește la circa 1 000 °C pentru a obține fibra G. Lignina prezintă avantajul față de celelalte materiale inițiale, că nu necesită o pretratare înainte de carbonizare, în scopul evitării topirii. Rezistența la temperaturi ridicate și la coroziune variază cu temperatura de carbonizare.

Fibra carbon este folosită pentru izolații termice ca și în industria chimică și în industria oțelului. Fibra C absoarbe radiațiile radio, iar fibra G le reflectă aceste însușiri sînt folosite la calculatoare în industria electronică și pentru încălzitoare plane. Cel mai important domeniu de aplicare a fibrei G este fabricarea de materiale mixte în care fibra C este combinată cu materiale plastice, cauciuc, metale și materiale ceramice. Se recomandă materialele plastice ce conțin fluor (politetrafluoretilenă). Materialele mixte se folosesc în special în părțile principale ale rachetelor care trebuie să fie foarte rezistente la temperaturi ridicate. Pentru ridicarea rezistenței la temperatură înaltă se folosesc materiale mixte, cu rășini fenolice sau siliconice, iar pentru mărirea rezistenței mecanice se folosesc rășini epoxi. În multe cazuri, materialele mixte conținînd carbon înlocuiesc metalele, avînd diverse aplicații industriale importante, limitate deocamdată de prețul încă ridicat.

Producătorii fibrelor de carbon sînt printre alții firmele engleze Fothergill and Harvey, care din 1970, au pus pe piață o țesătură de fibră carbon, care tratată cu rășină, e furnizată sub formă de material preimpregnat. Grupul britanic Courtaulds pune pe piață în acest an o panglică mixtă fibră de sticlă-fibră carbon, care poate fi utilizată pentru obținerea poliesterilor aromați ca material de ranforsare.

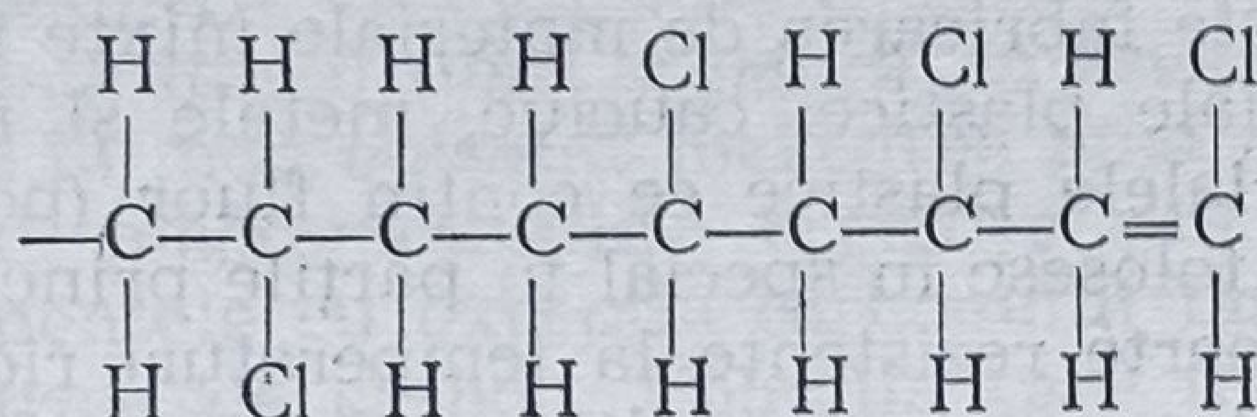
O nouă fibră carbon comercială a fost lansată în cursul recentei convenții americane de la Washington de către Grift-Loves Carbon Comp din New York, sub marca „Fortafil". A fost prezentată capota unei mașini din rășină epoxi armată cu această fibră, greutatea ei fiind mai mică cu 50%. În prezent, se construiește chiar și un vas (șlep) cu fibre carbon ca material de ranforsare.

Fibrele grafit permit obținerea polimerilor stratificați care, pentru o greutate dată sînt evident mai rigide decît în cazul ranforsării cu fibre

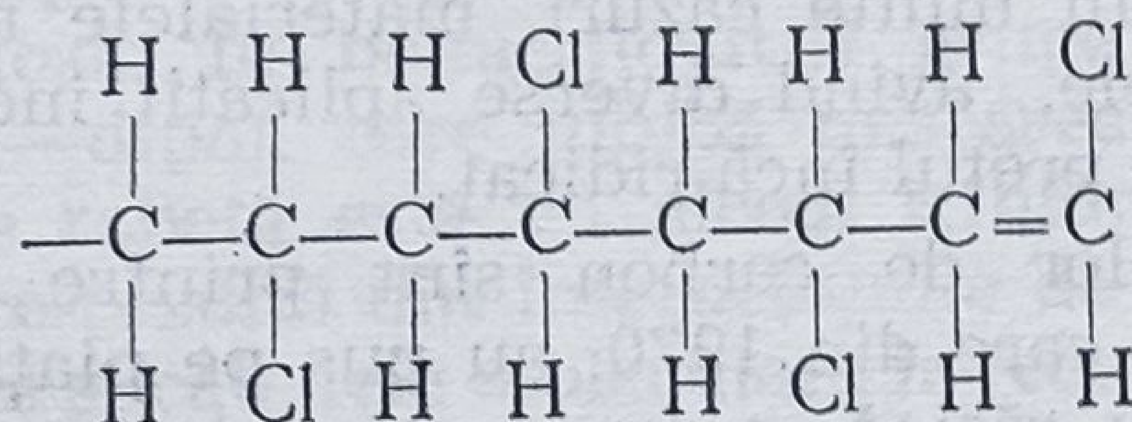
de sticlă. Produsele obţinute astfel, depăşesc cu mult, în ce priveşte raportul greutate/performanţă, toate celelalte materiale clasice. Preţul lor ridicat le limitează utilizările, însă în unele domenii se aplică curent : aeronautică, industrie aerospaţială, ambarcaţiuni nautice de performanţă etc. De exemplu vîslele echipei olimpice britanice sînt cu 30% mai uşoare, decît cele clasice, au o secţiune facială cu 25% mai mică şi sînt cu 10% mai rigide.

O nouă clorofibră termorezistentă „Leavin“ se fabrică în Italia de la începutul anului 1967. Ea este o fibră cu structură moleculară sindiotactică, proprietate caracteristică care o diferenţiază de alte clorofibre [539].

Importanţa structurii tactice pentru proprietăţile fizico-chimice a materiilor plastice şi a fibrelor este bine cunoscută, în cazul polipropilenei izotactice (Moplen) şi a fibrelor corespunzătoare (Meraklon, Herculon, Ulstron etc.), s-a reuşit să se obţină o structură izotactică, deci o macromoleculă cu radicali CH_3 care sînt situaţi de fiecare parte a lanţului. Din punct de vedere al stereoregularităţii, structura sindiotactică este superioară celei izotactice, în această structură radicalii alternează regulat pe cele două laturi ale lanţului. Se pare că în cazul Leavinului prin scăderea treptată a temperaturii de polimerizare s-a obţinut în locul structurii atactice sau dezordonate a clorofibrelor normale :



o structură sindiotactică :



în care radicalul clor alternează regulat pe ambele laturi ale lanţului. Această structură dă fibrei un aspect compact şi o rezistenţă mecanică, termică şi chimică mai mare. Referindu-se la caracteristicile exterioare fibra este produsă în 2,5 ; 3,5 ; 5,0 ; 12 ; 22 şi 35 denieri (35 pentru covoare).

Leavinul prezintă o suprafaţă netedă şi compactă, fără fisuraţii şi porozităţi aparente, are un aspect foarte lucios şi este de un alb agreabil. Fibra poate fi produsă cu aspect lucios, mat sau azuriu. Este o fibră de deformabilitate medie. Din acest punct de vedere putem clasifica fibrele semirigide (acrilice, poliesterice) în opoziţie cu fibrele rigide, (in, bumbac) şi cu fibrele uşor deformabile (lînă, acetat).

Modulul de elasticitate în stare uscată se găsește între valorile superioare ale fibrelor acrilice și cele ale clorofibrelor T și ameliorate. Pentru a obține o alungire de 1,1% trebuie să se exercite o forță de 0,4 g/den pentru acrilice, de 0,3 g/den pentru Leavin și clorofibre N, de 0,2 g/den pentru o clorofibră T și una ameliorată.

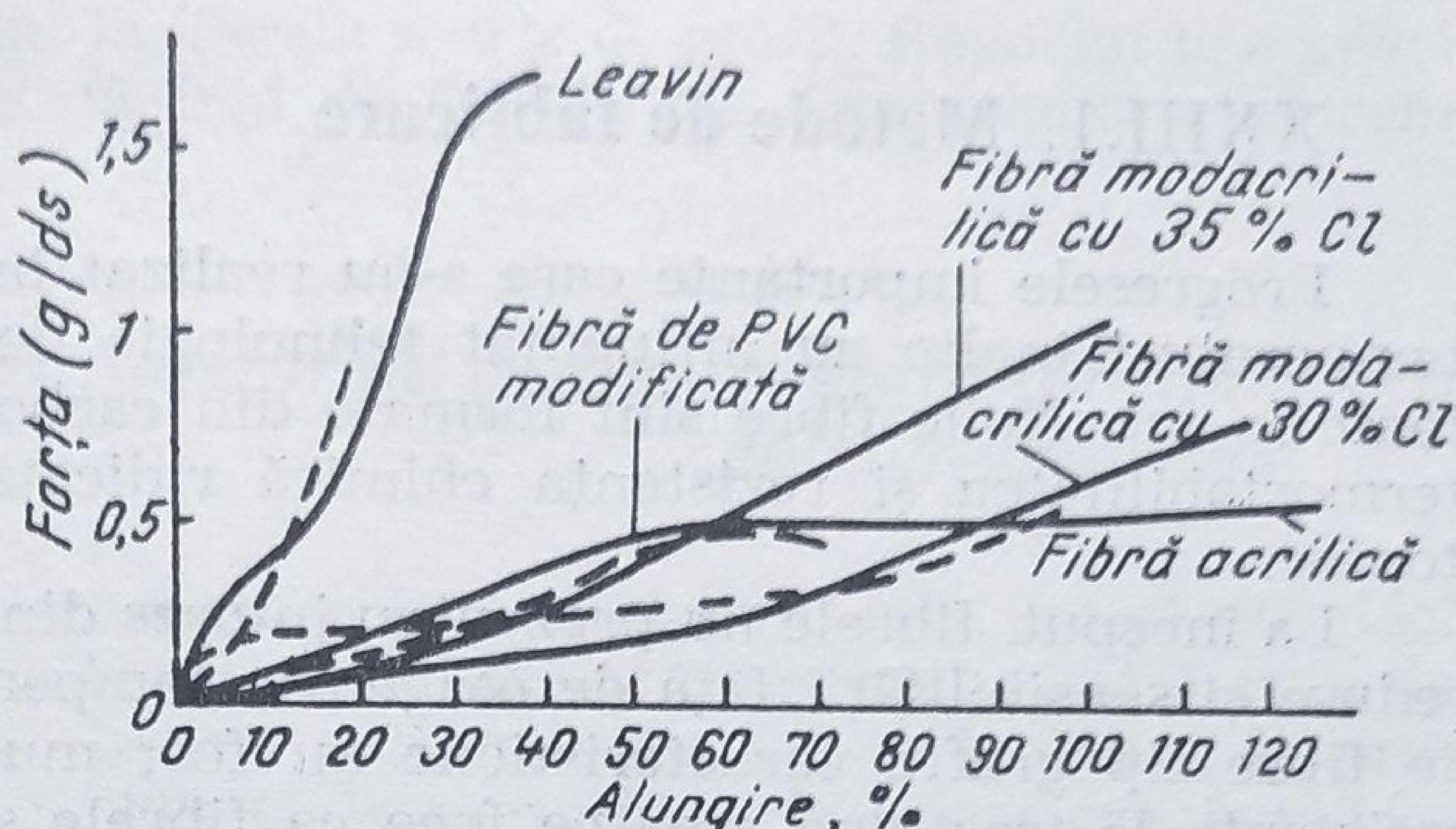


Fig. XXIII.1. Curbele sarcină-alungire pentru diverse fibre textile.

Modulul fibrei Leavin nu atinge valorile fibrelor acrilice și de lînă, dar în același timp este superior modulului altor clorofibre în condițiuni normale, din această cauză este folosită pentru produse de îmbrăcăminte, pentru amestecul acestei fibre cu altele mai rezistente, foarte adesea cu lînă, fibre acrilice etc.

Țesăturile Leavin (acrilice) sînt rezistente la flacără. Fibra permite o bună rezistență la abraziune și o comportare bună la rupere (fig. XXIII.1).

În privința comportării la șifonare, această fibră nouă se află aproape de nivelul fibrelor acrilice în comparație cu care se deformează mai ușor. Se speră ca să se amelioreze efectul de șifonare și aceasta va fi posibil prin termofixare sub tensiune la 120—140 °C. Fibra nu prezintă mari diferențe comparativ cu alte clorofibre, dar prezintă o tenacitate mai accentuată.

Structura sa mai ordonată determină o bună rezistență termică (stabilitate dimensională pînă la 130 °C) și rezistență la solvenți (se spală în tricloretilenă).

Comportarea dielectrică și încărcarea electrostatică arată că fibra Leavin posedă o acțiune analgezică, care se observă adesea în afecțiuni reumatice, posibilitatea de a fi tratată cu vapori sub presiune a făcut ca să fie folosită în spitale. Ca urmare a încărcării electrostatice aceste produse textile atrag praful și produc mici descărcări electrice și din această cauză există totuși rezerve în folosirea lor. În principiu, fibra Leavin, se vopsește cu coloranți de dispersie selecționați, care dau rezultate satisfăcătoare pentru toate nuanțele de la culorile pastel la nuanțe închise și se obține o bună aderență pe fibră. După șase luni de expunere la diferite condiții de mediu și lumină fibra nu și-a pierdut tenacitatea și este inferioară numai fibrelor acrilice, această fibră manifestă tendința de îngălbenire proprie multora dintre ele.

Combinarea fibrei Leavin cu fibre acrilice și cu lînă este cea mai indicată pentru diverse produse textile.

XXIII.1. Metode de fabricare

Progresele importante care s-au realizat în domeniul prelucrărilor la temperaturi înalte au influenţat tehnologia de obţinere a fibrelor rezistente la foc. Noile fibre sînt formate din carbon şi se caracterizează prin termostabilitatea şi rezistenţa chimică ridicată şi prin faptul că nu se topesc.

La început, fibrele nu prezentau interes din cauza rezistenţei mecanice reduse şi sensibilităţii faţă de oxigen la temperaturi mari. Prin realizarea de fibre tip grafit, caracteristicile au fost mult îmbunătăţite, în special rezistenţa la tracţiune ceea ce face ca fibrele să fie solicitate pentru numeroase domenii de utilizare.

Fibrele se pot fabrica prin patru procedee :

— Folosirea de electrozi de grafit într-un arc electric, în atmosferă de argon la presiunea de 92 at şi temperatura de 3 900 °K ;

— Depunerea sub formă de fibre din faza de vapori prin descompunerea termică a produselor formate prin încălzirea cocsului de retortă sau a amestecului CH_4/H_2 ;

— Piroliză de fibre organice, denumite „polimer-precursor ;

— Piroliză de asfalt, smoală, gudroane şi alte produse similare.

Primele două procedee sînt complicate, randamentele sînt scăzute şi drept urmare, nu se aplică în practică, spre deosebire de ultimele două [540].

Fibrele carbon se formează prin încălzirea fibrelor iniţiale la 1 000—1 500 °C şi conţin 90—95% carbon. Fibrele grafit se obţin prin piroliză de scurtă durată, la temperatură mai ridicată decît 2 500 °C, formîndu-se fibre grafit cu structură de monocristale.

Alegerea fibrelor iniţiale pentru obţinerea fibrelor C şi G este limitată căci pentru formarea lor trebuiesc îndeplinite următoarele condiţii :

— fibra iniţială să sufere degradarea termică fără să intervină în timpul pirolizei o fază de topire. Dacă intervine o volatilizare sau o topire parţială înainte de carbonizare, fenomenul poate fi frecvent evitat prin oxidarea fibrelor la temperaturi cuprinse între 200—300 °C, căci prin aceasta se produce o reticulare ;

— pierderile prin piroliză de substanţe care conţin carbon trebuie să fie cît mai redusă, astfel încît să se menţină conţinutul iniţial de carbon ;

— fibra obţinută trebuie să aibă proprietăţi mecanice bune şi un grad suficient de rigiditate. Aceste proprietăţi se realizează prin etirarea fibrelor în perioada iniţială de piroliză. Fibrele grafit de structuri monocristale cu diametre de 0,5—5 μ au cele mai mari rezistenţe la tracţiune dintre toate fibrele (pînă la 2 100 kg/cm^2 şi modulul de elasticitate pînă la $7 \cdot 10^6$ kg/cm^2). Noile fibre grafit din fibre poliacrilonitrilice, cu diametru 7—8 μ ating rezistenţă la tracţiune de 2 400 kg/cm^2 şi modulul de elasticitate de $4,9 \cdot 10^6$ kg/cm^2 faţă de 5 600 şi respectiv $9,1 \cdot 10^4$ kg/cm^2 la fibrele iniţiale. Sînt indicii că se vor atinge rezistenţa la tracţiune de 70 000 kg/cm^2 şi modulul

XXIII.1. Metode de fabricare

Progresele importante care s-au realizat în domeniul prelucrărilor la temperaturi înalte au influenţat tehnologia de obţinere a fibrelor rezistente la foc. Noile fibre sînt formate din carbon şi se caracterizează prin termostabilitatea şi rezistenţa chimică ridicată şi prin faptul că nu se topesc.

La început, fibrele nu prezentau interes din cauza rezistenţei mecanice reduse şi sensibilităţii faţă de oxigen la temperaturi mari. Prin realizarea de fibre tip grafit, caracteristicile au fost mult îmbunătăţite, în special rezistenţa la tracţiune ceea ce face ca fibrele să fie solicitate pentru numeroase domenii de utilizare.

Fibrele se pot fabrica prin patru procedee :

— Folosirea de electrozi de grafit într-un arc electric, în atmosferă de argon la presiunea de 92 at şi temperatura de 3 900 °K ;

— Depunerea sub formă de fibre din faza de vapori prin descompunerea termică a produselor formate prin încălzirea cocsului de retortă sau a amestecului CH_4/H_2 ;

— Piroliză de fibre organice, denumite „polimer-precursor ;

— Piroliză de asfalt, smoală, gudroane şi alte produse similare.

Primele două procedee sînt complicate, randamentele sînt scăzute şi drept urmare, nu se aplică în practică, spre deosebire de ultimele două [540].

Fibrele carbon se formează prin încălzirea fibrelor iniţiale la 1 000—1 500 °C şi conţin 90—95% carbon. Fibrele grafit se obţin prin piroliză de scurtă durată, la temperatură mai ridicată decît 2 500 °C, formîndu-se fibre grafit cu structură de monocristale.

Alegerea fibrelor iniţiale pentru obţinerea fibrelor C şi G este limitată căci pentru formarea lor trebuiesc îndeplinite următoarele condiţii :

— fibra iniţială să sufere degradarea termică fără să intervină în timpul pirolizei o fază de topire. Dacă intervine o volatilizare sau o topire parţială înainte de carbonizare, fenomenul poate fi frecvent evitat prin oxidarea fibrelor la temperaturi cuprinse între 200—300 °C, căci prin aceasta se produce o reticulare ;

— pierderile prin piroliză de substanţe care conţin carbon trebuie să fie cît mai redusă, astfel încît să se menţină conţinutul iniţial de carbon ;

— fibra obţinută trebuie să aibă proprietăţi mecanice bune şi un grad suficient de rigiditate. Aceste proprietăţi se realizează prin etirarea fibrelor în perioada iniţială de piroliză. Fibrele grafit de structuri monocristale cu diametre de 0,5—5 μ au cele mai mari rezistenţe la tracţiune dintre toate fibrele (pînă la 2 100 kg/cm² şi modulul de elasticitate pînă la $7 \cdot 10^6$ kg/cm²). Noile fibre grafit din fibre poliacrilonitrilice, cu diametru 7—8 μ ating rezistenţă la tracţiune de 2 400 kg/cm² şi modulul de elasticitate de $4{,}9 \cdot 10^6$ kg/cm² faţă de 5 600 şi respectiv $9{,}1 \cdot 10^4$ kg/cm² la fibrele iniţiale. Sînt indicii că se vor atinge rezistenţa la tracţiune de 70 000 kg/cm² şi modulul

de elasticitate de $7 \cdot 10^6$ kg/cm^2 la fibrele scurte de grafit. Raportat la aceeași greutate, fibrele grafit prezintă față de fibrele metalice avantaje extrem de mari.

XXIII.1.1. *Fabricarea fibrelor de carbon și grafit din fibre poliacrilonitrilice*

Diferitele procedee se deosebesc prin modul de conducere al pirolizei din punct de vedere al regimului termic aplicat (temperaturi și durata de piroliză). În procedeul R.A.E. fibrele poliacrilonitrilice se încălzesc în prezența aerului timp de 20 ore la 220 °C. În continuare, în atmosferă de hidrogen temperatura se menține 24 ore la 1 000 °C. După această fază rezistența la tracțiune a fibrei carbonizate este 18 000 kg/cm^2 și modulul de elasticitate $1{,}410^6$ kg/cm^2. Prin încălzire mai departe 2 ore la 2 500 °C în atmosferă de argon modulul de elasticitate crește la $3{,}5 \cdot 10^6$ kg/cm^2. Prin încălzire în continuare 15 min la 2 700 °C se ajunge la fibre cu rezistența la tracțiune de aproximativ 25 000 kg/cm^2 și modul de elasticitate $4{,}2 \cdot 10^6$ kg/cm^2. Caracteristicile fibrei inițiale influențează direct caracteristicile fibrei grafit și în special defectele inițiale, de exemplu eventuale fisuri. Există mai multe explicații ale mecanismului de piroliză, dar în toate cazurile se admite formarea de cicluri de șase atomi amplasate paralel cu direcția fibrelor. Formarea acestor straturi bine orientate este o consecință directă a etirării fibrelor în timpul pirolizei în domeniul temperaturilor cuprinse între 200 și 300 °C. Se supun de asemenea pirolizei la 850 °C fibrele celulozice pe care s-a grefat acrilonitril.

XXIII.1.2. *Fabricarea fibrelor de carbon și grafit din fibre de celuloză regenerată*

În timpul pirolizei se succed următoarele faze : 1 — îndepărtarea apei adsorbite, 2 — scindarea apei legată structural, 3 — depolimerizarea cu scindarea legăturilor C—C și C—O din ciclu, însoțită de degajare de CO și CO_2, 4 — aromatizarea sau formarea de straturi cu structura grafitului. Prin diferite procedee de piroliză se obțin fibre cu rezistență la tracțiune cuprinsă între $26 \cdot 10^3$—$35 \cdot 10^3$ kg/cm^2 și modul Young între $5{,}3 \cdot 10^6$—$7 \cdot 10^6$ kg/cm^2. Fibrele se încălzesc lent și progresiv la 400 °C. Carbonizarea se completează la temperatura de peste 1 000 °C, iar grafitizarea se produce la 2 000 °C, fibra fiind constituită din 100% carbon. Un rol extrem de important îl joacă operația de etirare la 2 500 °C. La o etirare de 50%, modulul de elasticitate crește de la $1 \cdot 10^6$ la $4 \cdot 10^6$ kg/cm^2, iar rezistența la tracțiune de la 10 la $30 \cdot 10^3$ kg/cm^2. În alte procedee piroliza se realizează în atmosferă de acid clorhidric sau fibrele sînt impregnate în prealabil cu fosfat de amoniu.

XXIII.1.3. *Obținerea fibrelor carbon și grafit din alte tipuri de fibre*

Fibra carbon cristalină cu grad ridicat de orientare se obține prin încălzirea în atmosfera de HCl a firului de alcool polivinilic. Se procedează la o oxidare prealabilă, se dehidrogenează pînă la temperatura de 340 °C și se carbonizează la 1 000 °C. În timpul preoxidării se pierd aproximativ 25% din atomii de carbon. În schimb în operațiile de hidrogenare și carbonizare nu se mai constată pierderi. Rezistența la tracțiune este de 2 pînă la $9 \cdot 10^3$, iar modulul Young 1 pînă la $9 \cdot 10^5$ kg/cm^2.

Ca fibre inițiale se utilizează de asemenea poliamide aromatice sau poliamide. În vederea stabilizării, firele se oxidează în aer. Urmează carbonizarea între 915—1 010 °C și grafitizarea între 2 500—2 850 °C. Valorile rezistenței la tracțiune și a modulului sînt $4,7 \cdot 10^3$ kg/cm^2 și $0,8 \cdot 10^6$ kg/cm^2.

Alte fibre au fost obținute prin carbonizarea și grafitizarea fibrelor Kynol, a maselor fenolice, a ligninei, lînei și a hemicelulozelor.

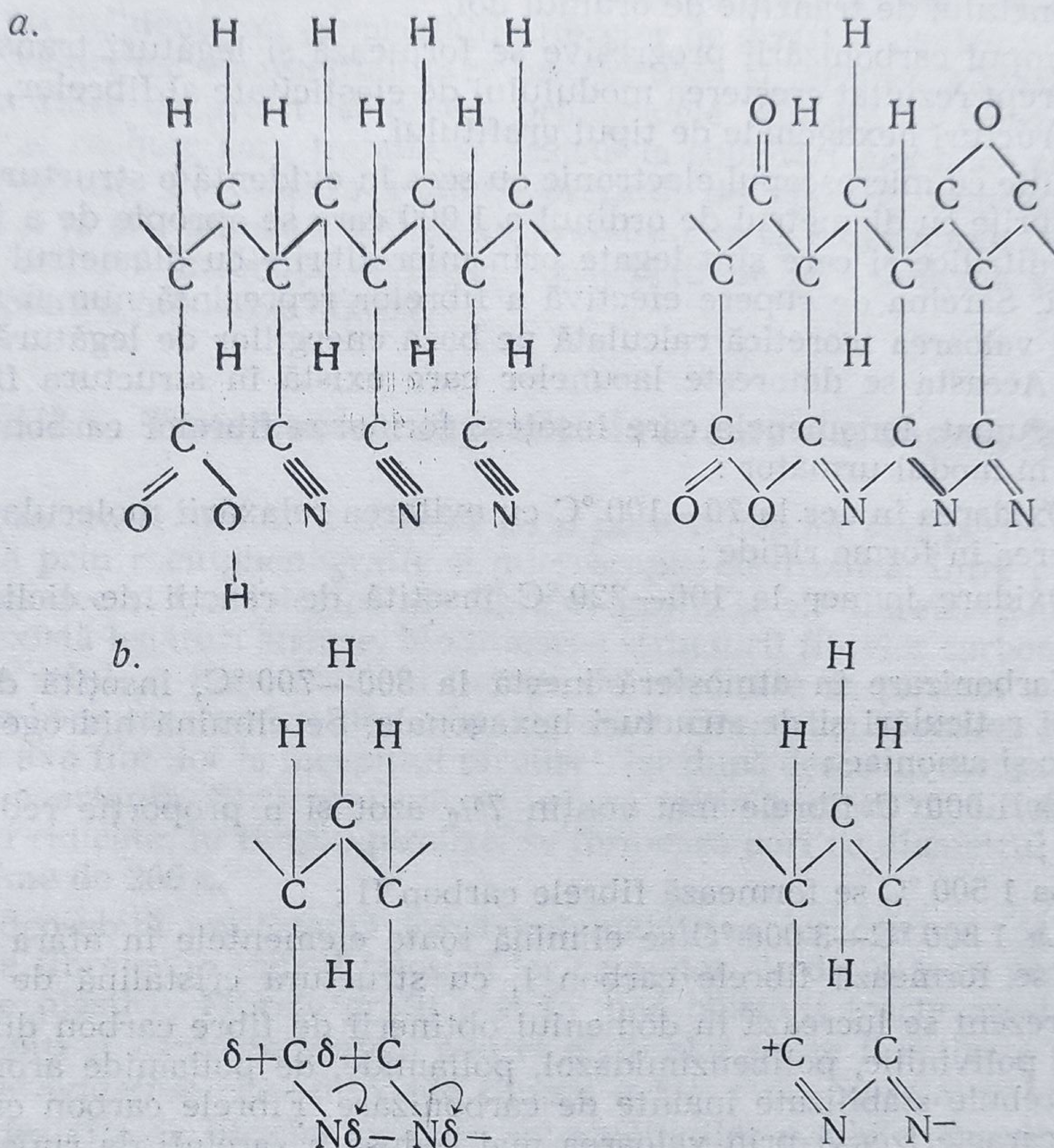
XXIII.1.4. *Obținerea fibrelor carbon și grafit din gudroane, smoală și policlorură de vinil în stare topită*

În procedeele care folosesc drept materie primă produsele care rezultă la piroliza policlorurii de vinil, polimerul se încălzește în atmosferă de azot la 400 °C. Produsele se mențin vîscoase la 200 °C și se filează. Fibrele se carbonizează la 1 000 °C și prin aplicarea unei tensionări de 7,2 mg/den se realizează o creștere cu 40% a rezistenței la tracțiune și cu 25% a modulului de elasticitate. Prin încălzire progresivă la 1 350 °C, 2 200 °C și 2 600 °C și pînă la 3 000 °C se ajunge la grafitizarea completă a fibrelor. În cazul folosirii asfaltului de petrol ca materie primă, se încălzește la început la 380 °C în atmosferă de azot și ulterior în vid la 300—360 °C. Fibrele filate din topitură sînt supuse acțiunii unui amestec de aer și ozon la 60 °C, încălzite în aer pînă la 260 °C și carbonizate în atmosferă de azot la 1 000 °C. S-au fabricat fibre grafit cu modul Young $4 \cdot 9 \cdot 10^6$ kg/cm^2 și rezistență la tracțiune 28 000 kg/cm^2. Aceste valori sînt comparabile cu ale fibrelor grafit din fibre poliacrilonitrilice însă costul lor este sensibil mai scăzut [541].

XXIII.2. **Chimismul formării fibrelor carbon din poliacrilonitril și structura lor**

Mecanismul reacțiilor care se produc nu este decît parțial explicat, ținînd seama că intervine și complicația suplimentară că fibra inițială nu este o fibră 100% poliacrilonitril, ci un copolimer ternar care conține 6% acrilat de metil și încă un alt monomer vinilic care conferă afinitate pentru coloranți.

În prima fază (a) se produc reacţii de oxidare, cu formare de produse intermediare care permit ciclizarea ulterioară (b), fără să aibă loc scindarea lanţurilor macromoleculare, după cum este redat mai jos :



Legăturile intermediare care se formează pe măsură ce se elimină azotul, hidrogenul şi oxigenul, se urmăresc prin spectroscopie în infraroşu.

Polimerizarea acrilonitrilului, destinat fabricării de fibre se realizează în general printr-un mecanism cu radicali liberi, căci polimerizarea anionică conduce frecvent la obţinerea de polimeri cu proprietăţi tinctoriale coloraţi. Metoda aplicată conduce la polimeri cu structură atactică, ceea ce uşurează dealtfel prelucrările ulterioare şi vopsirea fibrelor, deşi proprietăţile fizico-mecanice sînt în oarecare măsură influenţate defavorabil de această structură. Mai trebuie menţionat faptul că poliacrilonitrilul este unul din puţinii polimeri a cărui cristalinitate nu creşte în operaţia de etirare.

Pentru ca în timpul încălzirii să se poată produce ciclizarea este necesar ca la polimerul atactic, funcţiile —CN să sufere o rotaţie în jurul

legăturii —C—C astfel încît două funcţii —CN de pe doi monomeri adiacenţi să se poată apropia în suficientă măsură pentru a reacţiona, fenomen care are loc efectiv în timpul oxidării prin încălzire la temperatură superioară punctului de tranziţie de ordinul doi.

În timpul carbonizării progresive se formează şi legături transversale care au drept rezultat creşterea modulului de elasticitate al fibrelor, conducînd la structuri hexagonale de tipul grafitului.

Studiile cu microscopul electronic au scos în evidenţă o structură fibrilară cu fibrile cu diametrul de ordinul a 1 000 care se apropie de a fibrelor poliacrilonitrilice şi care sînt legate prin microfibrile cu diametrul de numai 100 μ. Sarcina de rupere efectivă a fibrelor reprezintă numai a zecea parte din valoarea teoretică calculată pe baza energiilor de legătură interatomice. Aceasta se datoreşte lacunelor care există în structura fibrelor.

În rezumat, fenomenele care însoţesc formarea fibrelor carbon se pot prezenta în modul următor :

— Oxidarea în aer la 70—100 °C cu evitarea relaxării moleculare prin introducerea în forme rigide ;

— Oxidare în aer la 100—220 °C însoţită de reacţii de ciclizare şi oxidare ;

— Carbonizare în atmosferă inertă la 300—700 °C, însoţită de condensări şi reticulări şi de structuri hexagonale. Se elimină hidrogen, acid cianhidric şi amoniac ;

— La 1 000 °C fibrele mai conţin 7% azot şi o proporţie redusă de hidrogen ;

— La 1 500 °C se formează fibrele carbon II ;

— La 1 800 °C—3 000 °C se elimină toate elementele în afara carbonului şi se formează fibrele carbon I, cu structură cristalină de grafit.

În prezent se lucrează în domeniul obţinerii de fibre carbon din fibre de alcool polivinilic, polibenzimidazol, poliamide, de poliamide aromatice. Fibrele trebuie stabilizate înainte de carbonizare. Fibrele carbon care rezultă se caracterizează prin valoarea mai redusă a sarcinii de rupere şi a modulului decît la fibrele de carbon din fibre poliacrilonitrilice.

Fibrele se vor utiliza din ce în ce mai mult în domeniile speciale pentru care se cere rezistenţă specifică ridicată, rigiditate, la rezistenţă la oboseire, la solicitări dinamice ridicate, termostabilitate, la temperaturi mari şi coeficient de frecare redus. Utilizarea se impune în special pentru materiale şi piese pentru care oţelul nu poate fi luat în consideraţie pentru armare din cauza greutăţii sale specifice. În practică există posibilitatea de armare a tuturor materialelor plastice, cele mai frecvente aplicaţii referindu-se la răşini epoxidice, poliesterice, poliamidice şi fenolice. Prin introducerea de aluminiu, cupru şi nichel se obţine în direcţia fibrelor rezistenţe de ordinul oţelului. La materialele plastice armate cu fibre de grafit se poate realiza întărirea laminatelor foartt groase pe baza încălzirii electrice prin efect Joule.

Materiale plastice armate cu fibre de grafit în proporție volumetrică de 50% sînt la fel de rigide ca materialele de oțel de aceleași dimensiuni, însă modulul de elasticitate este de cinci ori mai mare și deci deformațiile pe care le suferă sub o anumită sarcină sînt de cinci ori mai reduse. Umiditatea nu influențează proprietățile fibrelor de grafit și pentru unele aplicații se valorifică conductibilitatea lor electrică și termică. Materialele armate cu fibre de grafit își găsesc principalele aplicații în construcția de avioane și rachete care trebuie să reziste la solicitări mecanice și termice foarte ridicate. Pe măsura scăderii prețului de vînzare, utilizarea se va extinde și la alte domenii mai puțin pretențioase ca de exemplu construcții navale, cabluri, instalații chimice, construcții de autovehicule și diferite mașini pentru industria textilă.

XXIII.3. Tratamentele superficiale la care sînt supuse fibrele

Structura cristalină a fibrelor ca și porozitatea lor sînt perfect puse în evidență prin roentghenografie și microscopie electronică. Între proprietățile mecanice și morfologice ale fibrelor grafit și ale fibrelor poliacrilonitrilice există legături strînse. Modificarea structurii fibrelor carbonizate din fibre de celuloză regenerată în funcție de condițiile de piroliză a fost studiată pe baza caracteristicilor cristalografice. Greutatea specifică crește paralel cu axa fibrelor la începutul pirolizei, iar după descompunerea celulozei rămîne constantă. Structura microfibrilară inițială nu se modifică la temperaturi ridicate. În timpul pirolizei se formează pori cu diametrul 10—30 μ și lungime de 200 μ.

O deosebită importanță joacă îmbunătățirea caracteristicilor superficiale ale fibrelor în cadrul folosirii lor ca materiale de întărire pentru materialele plastice. Fibrele grafit sînt în mod obișnuit foarte prost umezite de solvenți și lianți. Suprafața neutră a fibrelor poate fi activată prin tratamente oxidative care introduc funcții acide. Prin aceasta se îmbunătățește adezivitatea fibrelor pe baza interacțiunilor posibile. Rezultate bune se obțin și prin tratamente cu alcoxilsilani și clorsilani. Astfel dacă fibrele grafit se oxidează într-un mediu apos cu NHO_3, la fierbere ele conțin grupe hidroxilice cu care reacționează silanii.

Pentru a conferi fibrelor carbon și grafit rezistențe termice și mecanice foarte ridicate, ele se îmbracă cu carbură de siliciu și sub această formă costul lor se ridică. Rezistența devine încă și mai mare dacă se lasă să crească cristalele de carbură direct pe fibre. Fibrele grafit se protejează de asemenea cu wolfram (format din WFH_2 la 600 °C) sau nichel. Dacă fibrele sînt tratate cu BCl_3H_2 se formează la suprafața lor carbură de bor. La început ia naștere un strat subțire de B_4C care prin continuarea tratamentului devine din ce în ce mai gros. Cele mai bune rezultate se obțin pentru fibre cu miezul din carbon și pentru conținutul de 50% B_4C, adică pentru fibre cu miezul din carbon și

în exterior cu un înveliş de carbură cu diametrul 10—11 μ, cu rezistenţă la tracţiune $14 \cdot 10^3$ kg/cm², modul de elasticitate $3{,}5—4.9 \cdot 10^6$ kg/cm², greutate specifică 2,17 g/cm³.

XXIII.4. Tehnologia de fabricare a fibrelor carbon şi grafit

În fabricarea fibrelor carbon se tinde, în principiu, ca reţeaua grafitică să fie orientată convenabil în raport cu axa fibrei. Modulul teoretic al cristalului de grafit, după axa A a celulelor hexagonale, este de circa 100 000 kg/cm². Primele fibre carbon care au fost preparate au avut un modul de douăzeci de ori mai mic şi cu toate progresele atinse, modulul actual nu depăşeşte această valoare.

Procedeul discontinuu este în prezent procedeul cel mai utilizat şi cuprinde trei stadii :

1. Se prepară prin filare, sculuri cu 10 000 filamente de fibră acrilică (Courtelle) care se fixează pe un cadru rigid asigurînd sculurilor o anumită tensiune. Ansamblul este încălzit timp de 20 ore la 220 °C. Filamentele se oxidează cu tendinţa de a se contracta şi aceasta nu poate avea loc datorită rigidităţii cadrului, prin urmare orientarea moleculelor rămîne paralelă cu axa fibrei.

2. Sculurile sînt tăiate la extremităţi şi sînt introduse într-un cuptor unde sînt încălzite timp de 24 ore la 1 000 °C în atmosferă de hidrogen. Are loc piroliza fibrei cu eliminarea atomilor de hidrogen şi azot sub forma unor substanţe volatile cu greutate moleculară mică (amoniac, acid cianhidric şi apă). Acest tratament înjumătăţeşte greutatea şi diametrul fibrei pentru a da aşa-numita fibră tip II.

3. În continuare are loc grafitizarea fibrei prin încălzire în atmosferă de argon timp de 2 ore, pentru a îmbunătăţi proprietăţile mecanice. Pentru a obţine o rezistenţă la tracţiune bună şi o alungire maximă grafitizarea va avea loc la temperatura de 1 500 °C, iar dacă se urmăreşte obţinerea unor fibre rigide cu modulul lui Young ridicat se va ridica temperatura la 2 500—3 000 °C. Fibra obţinută este numită fibră tip I.

În S.U.A. fibrele de mătase artificială (materia primă folosită pentru fibre carbon) nu sînt etirate în faza de oxidare la 300 °C, ci numai la cald, cînd dau deja structura grafitică, atomii de carbon nu sînt orientaţi după axa fibrei şi proprietăţile mecanice sînt puţin inferioare.

În Japonia societatea Nippon Kagaku a dezvoltat o nouă tehnologie pentru fabricarea fibrelor de carbon prin carbonizarea şi grafitizarea ligninei care prezintă oarecare avantaje în raport cu utilizarea mătăsii artificiale şi a poliacrilonitrilului [542, 543].

Carbonizarea se face la temperaturi între 100 şi 400 °C timp de 8 ore. Odată cu carbonizarea, radicalii funcţionali —OCH_3, —OH, —CHO, se re-

ticulează complet la peste 300 °C, chiar în atmosfera inertă și rezultă fibre de carbon foarte rezistente.

Randamentul este de 50%, față de 30% pentru mătasea artificială și 40% pentru poliacrilonitril permițînd astfel reducerea prețului de cost.

Societatea japoneză Kurcha Chemical utilizează un procedeu diferit pentru obținerea fibrelor de carbon prin polimerizarea gudronului cu fenol sau rășini epoxi [542].

În procedeul continuu, tratamentul comportă trei faze. Pirogenarea are loc în cuptoare tubulare, iar materialul este purtat de un covor rulant. Ultima fază poate fi înlocuită printr-o călire brutală la 90 °C urmată de o uscare în atmosferă inertă. Instalația cu producție continuă se află în exploatare în Anglia și produc pale de fibre de carbon de 900 m lungime în mai multe sortimente.

Fibrele de carbon obținute prin aceste procedee au suprafața netedă. Majoritatea acestor fibre fiind folosite la realizarea materialelor compuse, este necesar ca să li se facă un tratament superficial în scopul de a le conferi o anumită rugozitate care să le mărească aderența la suport.

În acest scop se folosesc metode variate, de exemplu, încălzirea fibrelor în aer la temperaturi de 300—500 °C în vederea formării de grupe polare sau tratarea cu agenți de oxidare puternici cum ar fi soluțiile de hipoclorit și acid azotic concentrat.

XXIII.5. Situația economică a fibrelor carbon

Industria fibrelor de carbon este nouă și grupează puțini producători : Anglia, S.U.A. și Japonia.

Anglia este prima producătoare de fibre carbon cu o producție de 50—100 t/an. Fibrele produse de societatea Royal Alroraft Estab, sînt comercializate prin societățile Courtaulds Ltd. Morganite și Rolls-Royce. În 1969 s-a creat o societate pentru construirea unei unități cu o capacitate de 500 t/an, după același procedeu. Firma I.C.I. intenționa să construiască o mare uzină de fibre carbon, însă după o analiză economică a renunțat, din cauza costului de investiții foarte înalt.

În S.U.A. cel mai mare producător este societatea Union Carbid. Societatea Whittaker Corp din Los Angeles creează cu societatea engleză Morgan Crucible o filială denumită Whittaker Morgan Corp, care va comercializa în S.U.A. fibrele fabricate în Anglia.

Societatea Great Lake Carbon va produce o fibră nouă „Forța Fil 5 Y" plecînd de la poliacrilonitril. Este un monofil continuu foarte fin.

Japonia dispune de patru producători, Nippon Carbon Co., Tokai Electrode, Nippon Kayaku și Kureha Chemical. Producția anuală este estimată la 70—80 t. Kureha Chemical a anunțat capacitatea de producție de 120 t/an.

În Franţa, societatea Rhône Poulenc, cu Rhodiaceta şi Carbone-Lorraine au realizat un acord pentru cercetarea şi realizarea fibrelor carbon din fibre acrilice Crylon, fibre comercializate sub numele de Rigilor, utilizabile ca material de întărire în industria aeronautică. Preţul unei tone de fibre tip carbon este de 4 000 franci pentru fibre netratate şi 4 500 franci pentru fibre tratate.

XXIII.6. Proprietăţile şi clasificarea noilor fibre

Fibrele carbonizate se diferenţiază între ele prin proprietăţile lor. Funcţie de compoziţia elementelor pot fi clasificate în următoarele grupe :

— parţial carbonizate ;
— carbon ;
— grafit.

Din grupa fibrelor parţial carbonizate fac parte fibre care conţin pînă la 90% C, din grupa fibrelor carbon : fibre cu un conţinut de 91—98% C, fibra grafit cu peste 98% C.

În afară de clasificarea amintită, întîlnim diferite încercări după diferite criterii. De exemplu în S.U.A. şi Japonia se deosebesc două tipuri de fibre :

— fibre carbon carbonizate la temperatură relativ scăzută ;
— fibre grafit obţinute printr-o prelucrare suplimentară la temperaturi mai ridicate.

În Anglia fibrele sînt împărţite în trei tipuri :

A — pentru utilizare generală ;
HT — (high tensile) — cu rezistenţă la întinderea mărită ;
HM — (high modulus) — grafitice.

În afară de aceasta, există încercări de clasificare a fibrelor în grupe, funcţie de cantitatea de compuşi volatili emanaţi în condiţii date, funcţie de proprietăţi electrice etc.

Deşi în general fibrele carbon sînt de culoare neagră, se poate observa că fibrele parţial carbonizate sînt mate, iar cele grafit au un luciu metalic. Proprietăţile chimice şi fizico-chimice depind de mulţi factori de exemplu de compoziţia chimică, condiţiile de carbonizare, cantitatea şi calitatea impurităţilor etc. Fibrele carbonizate se caracterizează printr-o rezistenţă mare la acţiunea unor substanţe ca acizi, alcali, diferiţi solvenţi cu excepţia factorilor de oxigenare rezistenţa termică considerabilă, masă proprie scăzută, rezistenţă la întindere şi un înalt modul de elasticitate. Unele proprietăţi sînt arătate în tabelul XXIII.1.

O altă caracteristică este faptul că ele nu pierd rezistenţa iniţială şi forma la temperaturi de 1 600—1 700 °C, reacţionează slab cu metalele topite şi nu se umezesc în timpul încălzirii, nu emană gaze şi se caracterizează printr-un coeficient de dilataţie scăzut, sînt bune conducătoare termice şi electrice.

TABELUL XXIII.1

Proprietăţile fizice ale fibrei Courtelle şi ale fibrelor carbon tip I şi II

Proprietăţi	Fibra Courtelle	Fibra carbon	
		tip I	tip II
Diametrul, dm	14	7,5	7,5
Densitate, kg/cm³	1,15	2,00	1,75
Rezistenţă la tracţiune f, GN/m² *	0,34	1,72	2,76
Rezistenţă specifică la tracţiune, km	32	100	177
Modulul lui Young E, GN/m²	0,36 (iniţială)	410	280

*GN/m² — Giga Newton/m² = $0{,}101197\times10^9$ kgf/m²

Proprietăţile fibrelor sînt dependente în mare măsură de structura fizică. Diametrul fibrelor grafit (5—50 μ) este mult mai mic ca a fibrelor iniţiale. Aceasta este în legătură cu creşterea densităţii lor în procesul de carbonizare.

XXIII.7. Utilizarea fibrelor carbon şi grafit

Proprietăţile excepţionale ale fibrelor carbon fac ca utilizările să fie multiple. Ţesături din fibre carbon pot fi folosite pentru filtrarea gazelor fierbinţi, de exemplu gaze de post reacţie în fabricarea negrului de fum. Ţesăturile textile folosite pînă în prezent sînt foarte sensibile la solicitări termice, iar ţesăturile din fibre de sticlă se caracterizează prin proprietăţi de filtrare nesatisfăcătoare faţă de negru de fum. Ţesăturile şi tricoturile din fibre carbonizate pot fi folosite pentru filtrarea lichidelor chimice.

Se prevede o largă utilizare a fibrelor carbonizate în procesele electrochimice ca materiale pentru construcţia membranelor conducătoare. Datorită unei bune conductivităţi termice şi electrice pot fi folosite sub formă de conductori dielectrici poros şi în producţia membranelor pentru desalinizarea apei de mare prin dializă.

Trebuie remarcat de asemeni faptul că sînt total abiologice şi uşor sterilizabile. Deoarece fibrele carbon nu sînt supuse reconstrucţiei biologice pot fi folosite pentru fabricarea unor benzi transportoare în mine.

Prezintă interes şi compoziţia amestecurilor fibrelor carbonizate cu fibre de sticlă, care posedă o rezistenţă la 400 °C la aer şi de 3 000 °C în atmosferă, indiferentă. Rezistenţa la acţiunea oxigenului poate fi mărită prin acoperirea suprafeţei cu metale, carburi de metal sau răşini termorezistente. Se analizează şi compunerea de fibre carbonizate şi răşini epoxidice. Astfel de combinaţii au fost utilizate pentru fabricarea capetelor aripilor avionului „Corsair", fabricat în S.U.A. În prezent se studiază posibilitatea de fabricare a tuturor suprafeţelor portante, ceea ce ar reduce masa lor cu 50%.

Fibrele carbonizate pot fi folosite ca arzător în radianţi pentru încălzirea detaliilor de răşini, ceea ce accelerează procesul de formare termică şi ameliorează calitatea produsului. Acest mod de încălzire are o serie de calităţi, de exemplu căldura se degajă în interiorul pieselor, iar temperatura necesară pentru întărirea răşinii se produce foarte repede, în timp ce mediul înconjurător poate avea o altă temperatură, de exemplu de cameră.

Pentru materiale suport se folosesc ţesături din fibre carbonizate. Tipul ţesăturii folosite depinde de destinaţia ei, de exemplu ţesături cu grad înalt de carbonizare (grafit) sînt folosite pentru producţia de rachete şi proiectile. Ţesăturile grafit se folosesc pentru căptuşirea camerelor de ardere şi a ţevilor de eşapament a motoarelor rachetelor.

Se presupune şi posibilitatea de utilizare a combinaţiilor din fibre carbonizate ca material de construcţie în execuţia turbinelor, ţevilor şi a altor elemente supuse acţiunii intensive a unor forţe necentrale şi pentru construcţia diferitelor instalaţii şi aparatură chimică. În afară de acesta ţesăturile carbonizate pot fi folosite ca conducte de tensiune înaltă, ca de exemplu cabluri în chirurgie, proteze de ţesături şi altele.

În concluzie, fibrele de grafit obţinute prin piroliză şi etirate în timpul pirolizei se caracterizează prin proprietăţi mecanice foarte valoroase. Distrugerea structurii iniţiale în timpul pirolizei poate fi evitată prin reticulare oxidativă cu oxigen. Este posibilă înlocuirea firelor sintetice sau artificiale ca materie primă prin gudroane cu mult mai economice. Prin formare de carburi la suprafaţa fibrelor, rezistenţa lor faţă de acţiunea oxigenului este îmbunătăţită. Noile fibre grafit se comportă ca materiale de întărire de calitate excepţională [544].

XXIV. Utilizarea fibrelor chimice în domeniul papetar

În vederea conferirii anumitor caracteristici produselor finite din industria de hîrtie [545] sau a produselor neţesute care se aruncă după întrebuinţare (pansamente, halate pentru pictori etc.) se consumă în ultimii ani cantităţi mereu crescînde de fibre chimice [546], în special fibre artificiale tip viscoză.

De fapt, celuloza are cea mai mică lungime din toate materialele fibroase luate în consideraţie şi îngrădeşte în cazul amestecului cu fibre chimice fineţea şi lungimea lor la 20—25 mm, deşi se poate găsi un remediu la aceasta prin procedeul Taxpa, elaborat de Curlator pentru amestecul de celuloză defibrată pe cale uscată cu fibre textile. Neîntrecută este însă moliciunea amestecului de celuloză cu fibra scurtă tip viscoză, ceea ce explică creşterea cererii lor în domeniul medical [547]. A devenit astfel posibilă o nouă tehnică a pansamentelor care la rîndul ei a influenţat măsurile me-

dicale care se iau, de exemplu în cazul arsurilor. Pe de altă parte mai sînt încă îndoieli cu privire la efectul fibrelor sintetice asupra rănilor deschise. Pe cînd cu cîțiva ani în urmă s-a raportat că fibrele P.V.C. cu coeficienți de frecare relativ ridicați, au o sarcină negativă care, cu excepția pacienților bolnavi de inimă, favorizează vindecarea rănilor [548], o comunicare apărută recent în presă arată că în anumite condiții, serul sangvin poate dizolva unele substanțe din clorura de vinil care pot fi toxice pentru piele [549].

XXIV.1. Utilizarea celofibrei în fabricarea hîrtiei

Principalele faze ale procesului tehnologic de obținere a celofibrelor sînt : preparația chimică a viscozei, filarea și etirarea, tratarea, uscarea și balotarea [550]. Operația de tăiere se face fie înaintea tratării, fie după ea [1].

Cînd se privesc la microscop secțiuni transversale din celofibră tip viscoză se observă o serie de secțiuni neregulate, fiecare fibră posedînd mai multe loburi. Această formă duce la suprafețe de fir ce prezintă numeroase striuri de-a lungul axei. Datorită acestei structuri celofibra se leagă ușor de celuloză, iar adaosul de lianți permite o aderare mult mai ușoară decît în cazul unei fibre netede.

Celofibra are proprietatea de a se umfla în apă putînd absorbi pînă la 90 și chiar 100% apă, față de greutatea fibrei. Umflarea este practic instantanee și conferă fibrei o suplețe ridicată. Studiind structura unei fibre de celofibră se observă că avem de a face cu domenii puțin orientate. Aceasta explică de ce încercările de măcinare a celofibrei nu au dus decît la scurtarea extremă a ei fără să se ajungă la o fibrilare.

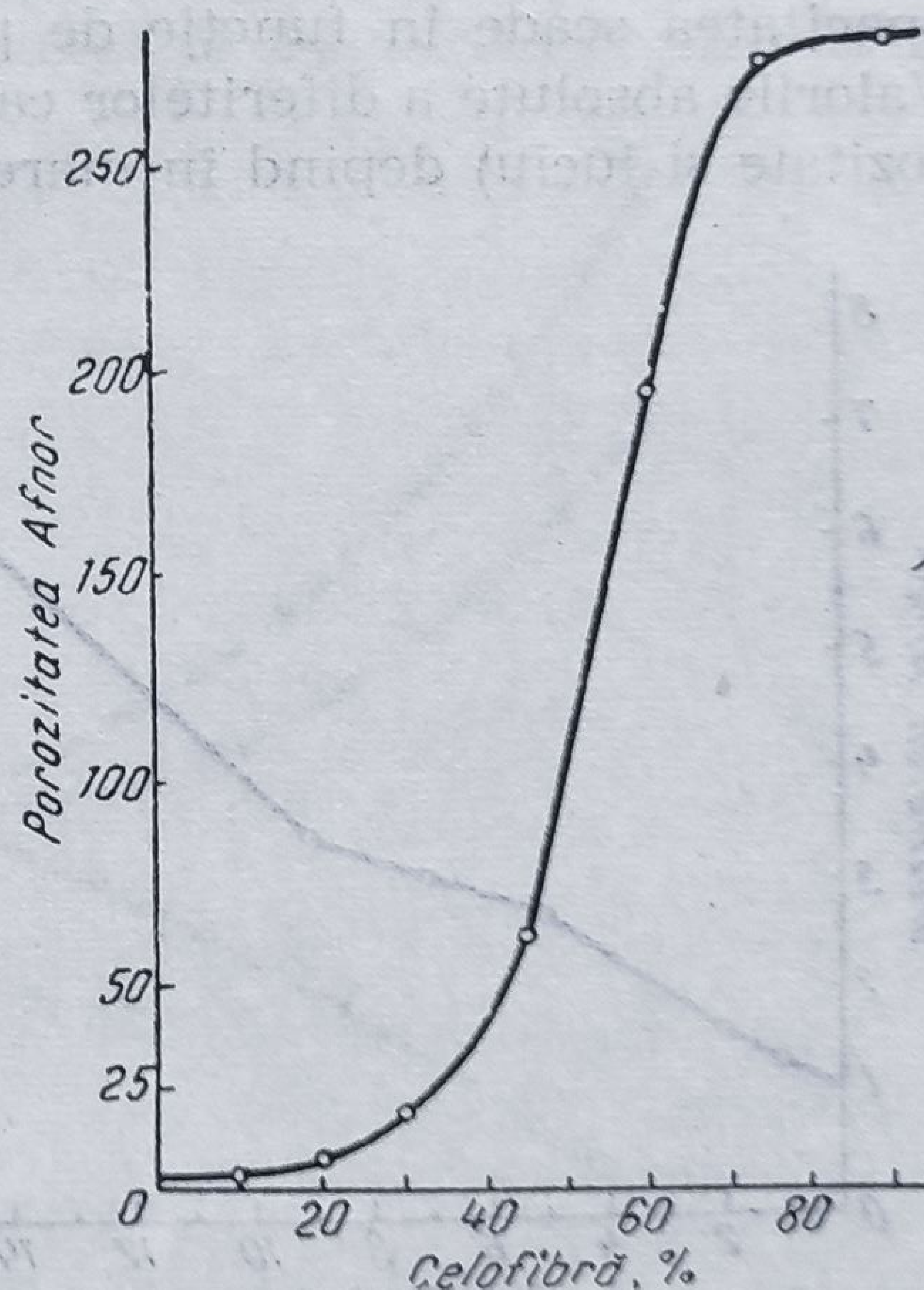


Fig. XXIV.1. Variațiile de porozitate a hîrtiilor, funcție de conținutul în celofibră, în procente (celofibră de 3 den tăiată la lungimi de 5 mm și pastă Kraft de 63 °SR).

Celofibrele se produc la grosimi variate de fir de la 1,5 la 40 denieri și diametre cuprinse între 11 și 60 m. Pentru a încorpora celofibră în hîrtie, operația cea mai importantă este dispersia fibrelor. La fabricarea hîrtiei se utilizează mai ales fibre cu diametru mic de 11 μ. Este posibil dispersarea celofibrei în condițiile uzuale în fabricarea hîrtiei cînd lungimea fibrei nu depășește mai mult de 450—500 ori diametrul. Dacă dorim să dispersăm fibre mai lungi ca

de exemplu în cazul fabricării ţesăturilor neţesute, trebuie fie să scădem consistenţa, fie să creştem viscozitatea mediului. În practică se utilizează frecvent combinarea celor două procedee.

Celofibrele colorate care conţin pigmenţi, au o rezistenţă foarte bună la lumină şi clor şi se adaugă pentru a colora hîrtiile. Colorarea prin celofibra introdusă dă tente pastel, uşor degradé, foarte rezistente şi uşor de reprodus şi se realizează cu celofibră de 1,5 den pulverizată peste pasta de hîrtie în holendru.

XXIV.1.1. *Proprietăţile hîrtiilor ce conţin şi celofibră*

Dacă se adaugă la o hîrtie fără material de umplere şi fără clei celofibră, se obţine o uşoară creştere a opacităţii şi a dublelor îndoituri, o puternică îmbunătăţire a porozităţii şi tuşeului. De asemenea creşte şi sfîşierea destul de mult pentru a trece printr-un maxim cînd hîrtia conţine circa 60% celofibră şi apoi scade din nou. Lungimea de rupere şi luciul scad în general cu creşterea adaosului de celofibră, rezultate bune obţinîndu-se la procente sub 10%.

Hîrtiile cu material de umplere se comportă la fel exceptînd opacitatea. În adevăr celofibra scade puternic reţinerea substanţei de umplere şi opacitatea scade în funcţie de procentul de material de umplere reţinut. Valorile absolute a diferitelor caracteristici (tuşeu, lungime, de rupere, porozitate şi luciu) depind în mare măsură de compoziţia şi gradul de măcinare a pastei de hîrtie utilizată. Variaţiile porozităţii hîrtiei funcţie de procentul de celofibră sînt reprezentate în fig. XXIV.2 şi XXIV.3. Se utilizează în acest scop o celofibră de 3 den care este tăiată pentru aceste încercări de 5 mm lungime şi se amestecă cu pastă kraft albită măcinată la 63 °SR pentru probele din figura XXIV.2, şi cu pastă kraft măcinată la 58 °SR pentru probele efectuate cu adausuri mai mici de celofibră, reprezentate în fig. XXIV.3. Din fig. XXIV.2 reiese că este posibil să se obţină prin adaos de celofibră porozităţi extrem de mari. În realitate se întîlnesc rar porozităţi care să depăşească 50 AFNOR [545], ceea ce corespunde la mai mult de 40% celofibră în hîrtii. Majoritatea hîrtiilor trebuie să aibă o porozitate

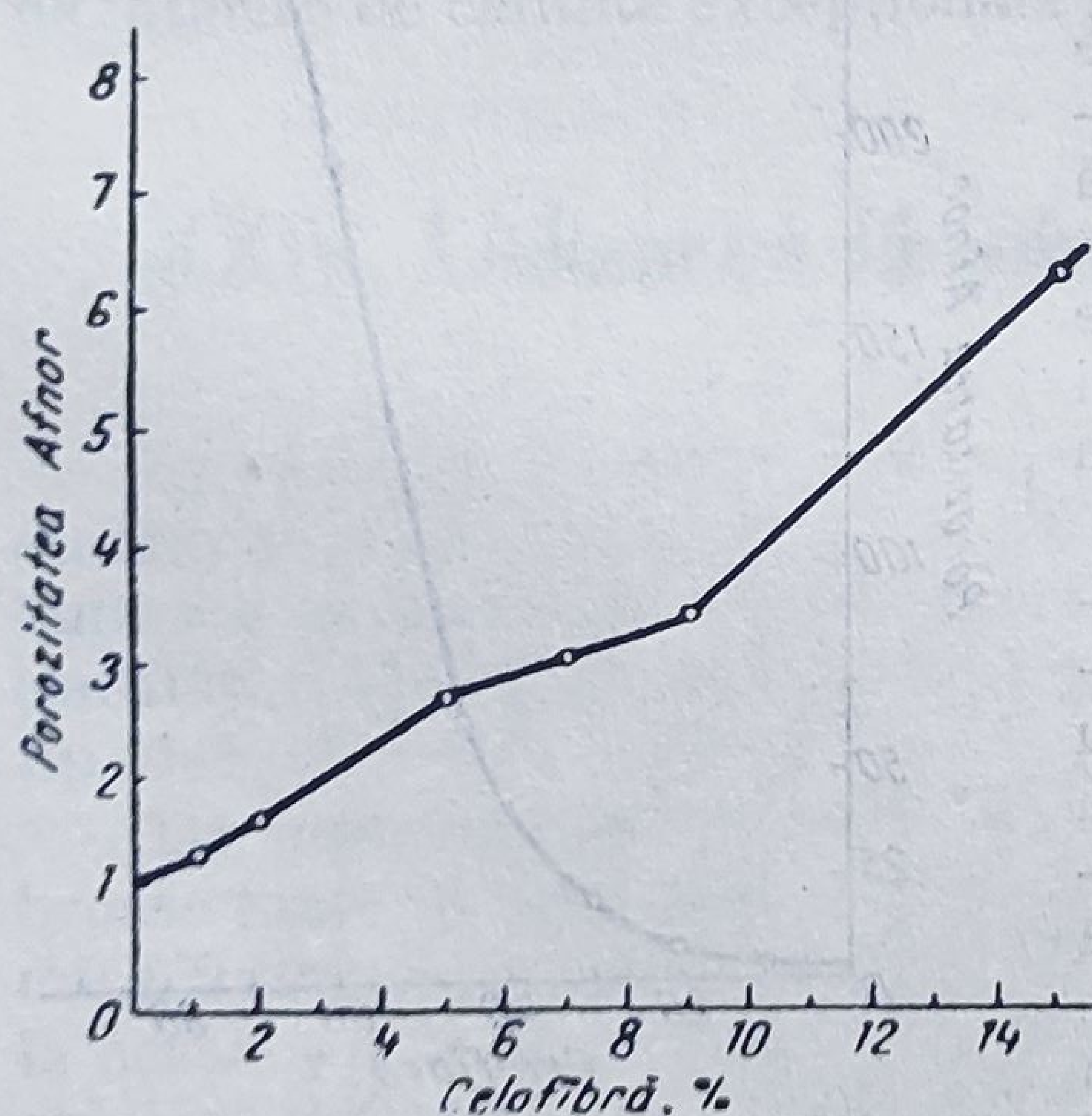


Fig. XXIV.2. Porozitatea unei hîrtii în funcţie de procentajul de celofibră întrebuinţat (celofibră 3 den, 5 mm şi pastă Kraft 58 °SR).

mai redusă, de ordinul a 4—6 AFNOR, care se obţin la procente de celofibră mai mici. După cum reiese din fig. XXIV.3, la adaos de 10% celofibră porozitatea hîrtiei creşte de 4 ori.

Figura XXIV.4 reprezintă variaţiile sfîşierii şi a tuşeului funcţie de procentul de celofibră. Se observă din grafice că maximum de sfîşiere obţinut se situează la un adaos de 60% celofibră şi valoarea este de 4 ori mai mare decît la hîrtia ce nu conţine celofibră. Diferitele caracteristici sînt influenţate de cantitatea, titrul şi lungimea de tăiere a celofibrei utilizate (fig. XXIV.5, XXIV.6, XXIV.7). La probele analizate în aceste 3 figuri s-a utilizat ca pastă pentru hîrtie un amestec de 40% pastă kraft albită, măcinată la 62 °SR şi 60% pastă din linters albit măcinat la 22 °SR.

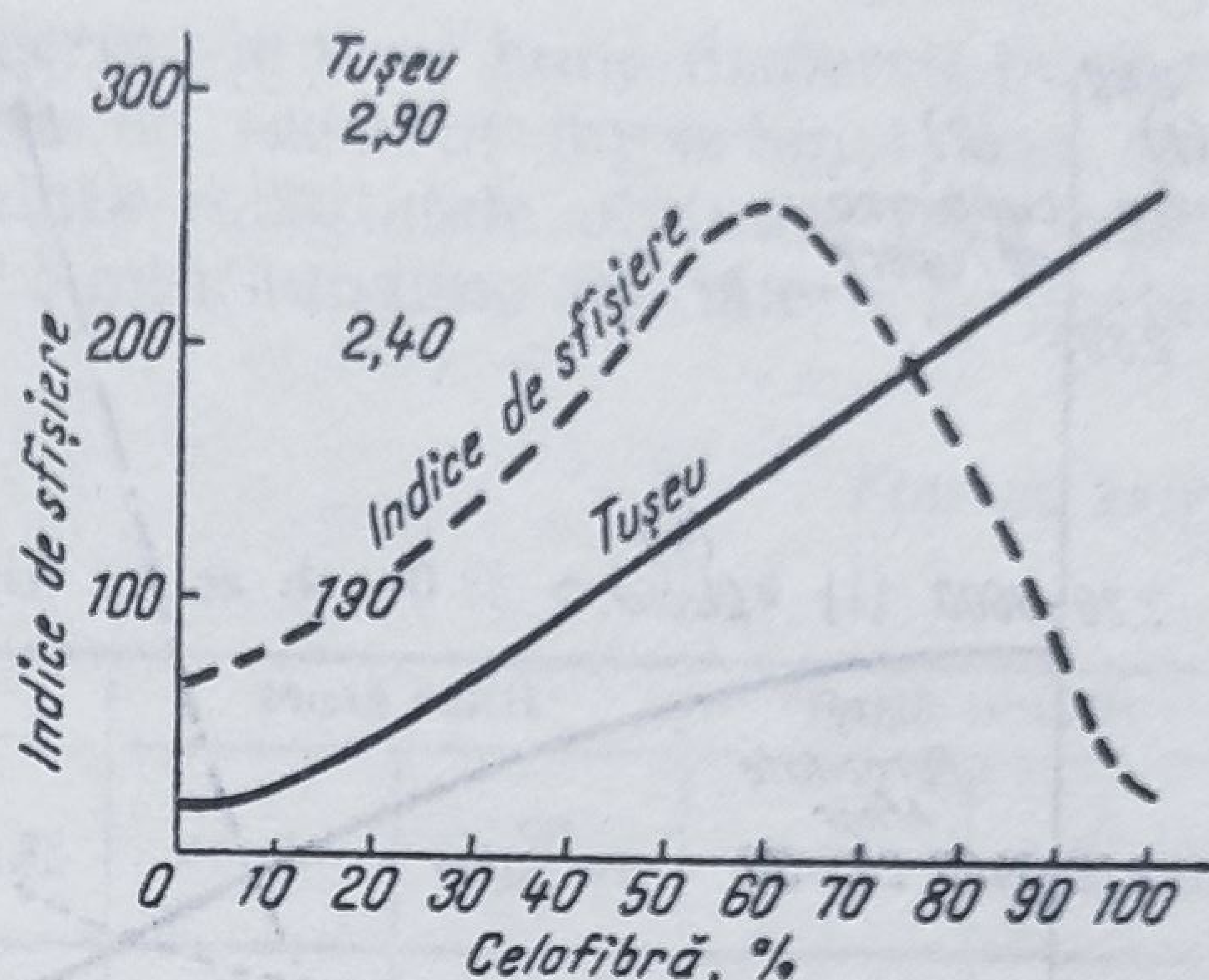


Fig. XXIV.3. Indicele de sfîşiere şi tuşeul unei hîrtii funcţie de procentul de celofibră (pasta de hîrtie : 50% fibre lungi şi 50% fibre scurte ; celofibra de 1,5 den fineţe şi 5 mm lungime).

Proprietăţile urmărite în cele trei grafice sînt tuşeul, lungimea de rupere, porozitatea AFNOR şi luciul. Înlocuind în fig. XXIV.5, 6,1—25%

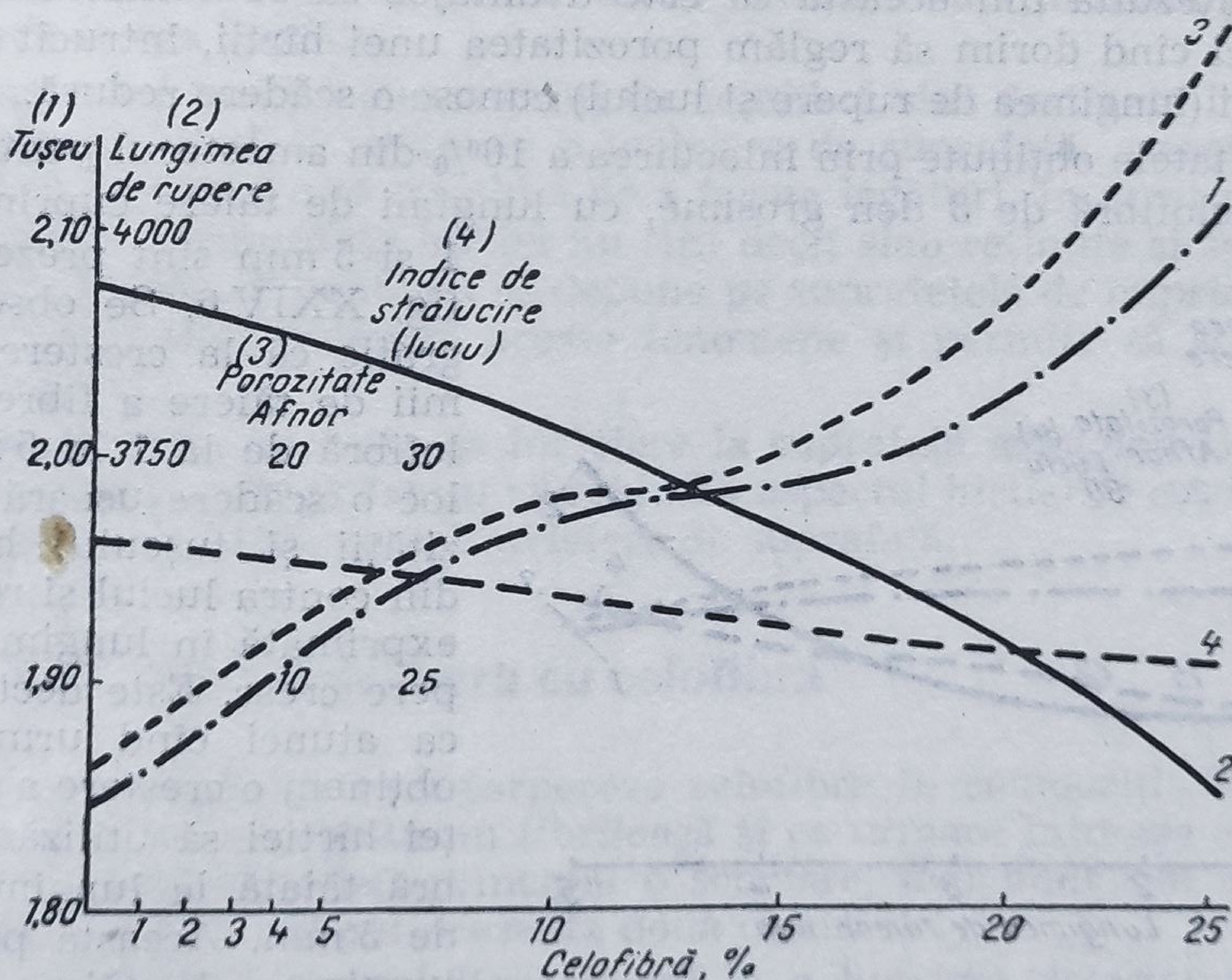


Fig. XXIV.4. Influenţa adaosului de celofibră (celofibră de 3 den şi 5 mm).

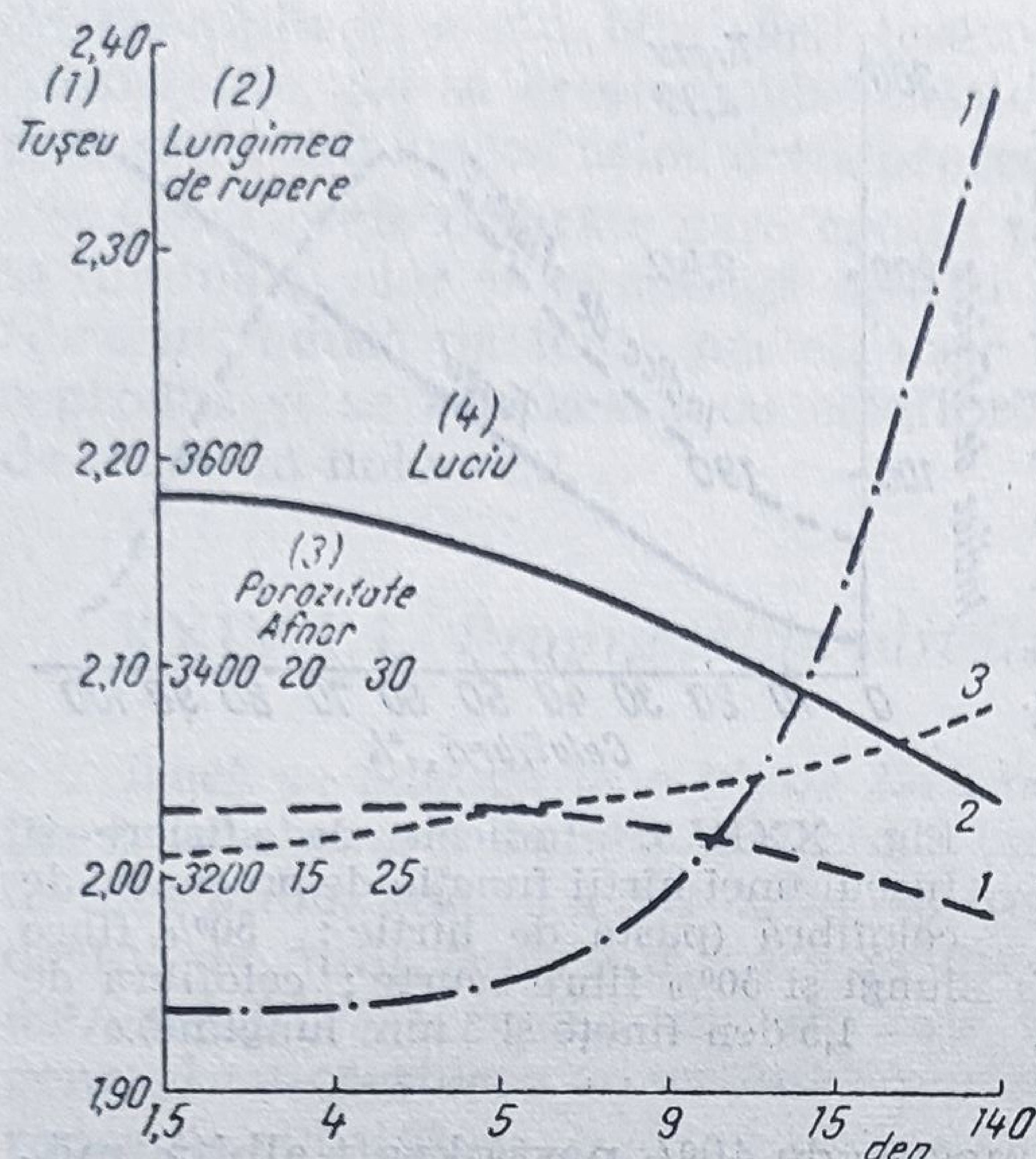


Fig. XXIV.5. Influenţa fineţei celofibrei (10% celofibră tăiată la 5 mm).

din amestecul de pastă pentru hîrtie cu celofibră se constată modificările următoare, şi anume : tuşeul creşte cu 14%; porozitatea AFNOR creşte cu 550%; lungimea de rupere scade cu 14%; luciul scade cu 9%. Poate deci fi interesant de a se regla porozitatea unei hîrtii prin adăugarea unui oarecare procent de celofibră.

Fig. XXIV.6 duce la variaţia aceloraşi caracteristici în funcţie de fineţea fibrei în denieri. Se înlocuieşte în pasta de hîrtie 10% cu celofibră de 0,5 mm lungime de tăiere şi grosimi cuprinse între 1,5 şi 40 den, constatîndu-se o creştere importantă a tuşeului pentru fibrele de un diametru mai mare (respectiv 40 den). Porozitatea nu variază decît foarte puţin în funcţie de denierul utilizat (figura XXIV.5). Rezultă din aceasta că este avantajos să se utilizeze celofibră fină atunci cînd dorim să reglăm porozitatea unei hîrtii, întrucît celelalte proprietăţi (lungimea de rupere şi luciul) cunosc o scădere redusă.

Rezultatele obţinute prin înlocuirea a 10% din amestecul pentru hîrtie cu 10% celofibră de 3 den grosime, cu lungimi de tăiere cuprinse între 1 şi 5 mm sînt prezentate în fig. XXIV.6. Se observă din grafic că la creşterea lungimii de tăiere a fibrei de celofibră de la 1 la 5 mm, are loc o scădere uşoară a porozităţii şi tuşeului hîrtiei şi din contra luciul şi rezistenţa exprimată în lungime de rupere cresc. Este deci necesar ca atunci cînd urmărim să obţinem o creştere a rezistenţei hîrtiei să utilizăm celofibră tăiată la lungimi în jur de 5 mm. Aceasta pentru că lungimea de tăiere a celofibrei utilizate este limitată de

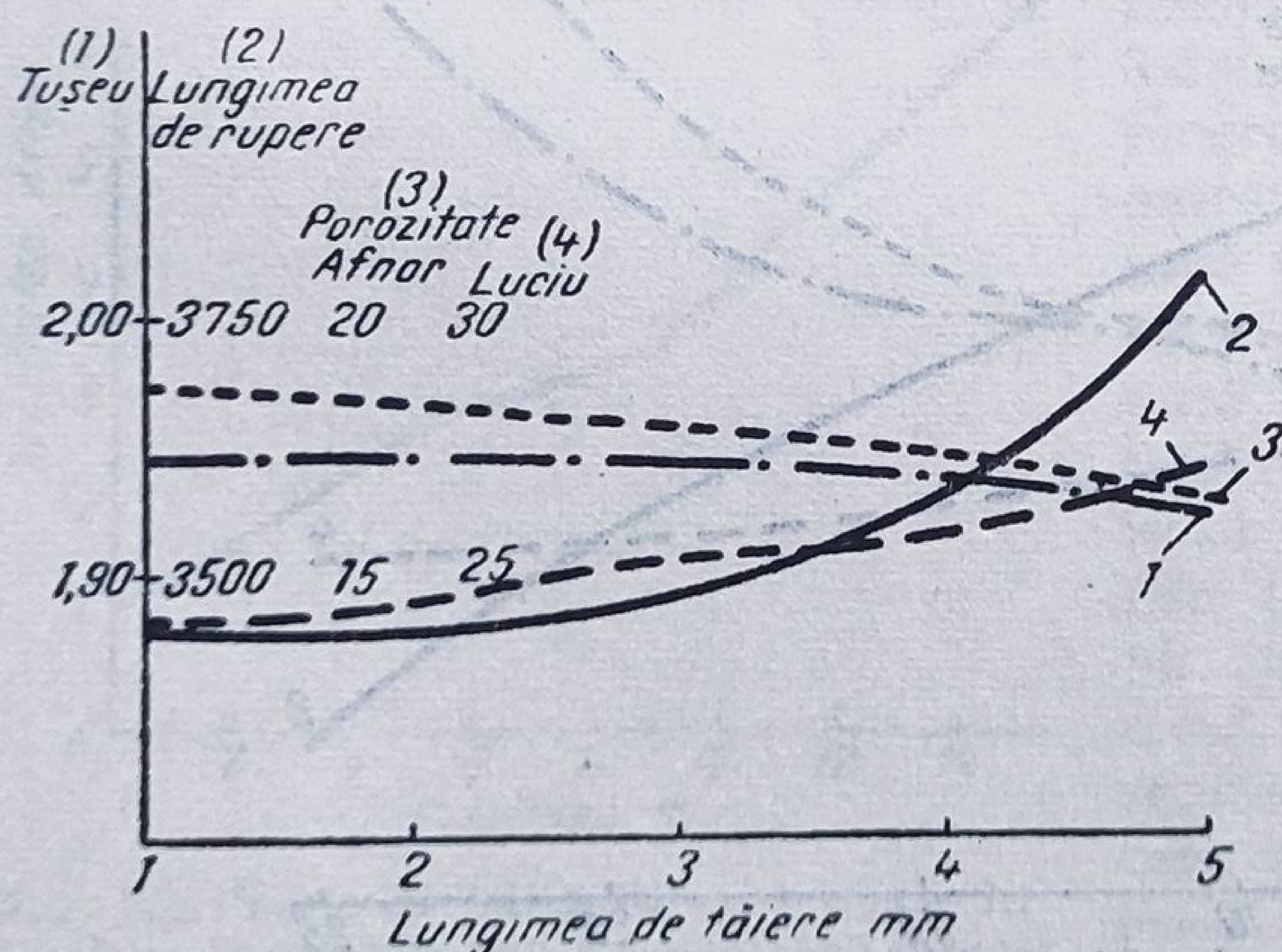


Fig. XXIV.6. Influenţa lungimii de tăiere (adaos 10% celofibră de 3 den).

posibilitatea trecerii prin epurator și cerințele unei bune dispersii în pasta de hîrtie. Natura pastelor utilizate are de asemeni importanță, așa cum rezultă din tabelul XXIV.1 care prezintă rezultatele obținute prin adăugarea a 10% celofibră de 1,5 den și 5 mm lungime de tăiere la pastele sulfat, sulfit și bisulfit.

TABELUL XXIV.1

Proprietățile hîrtiilor obținute prin adaos de 10 % celofibră [1]

Caracteristici	Pastă sulfat		Pastă sulfit		Pastă bisulfit	
	simplă	cu celofibră	simplă	cu celofibră	simplă	cu celofibră
Greutatea, g	75	76	78	78	77	78
Luciul, %	50	52	50	49	34	36
Opacitatea, %	83	84	73	75	80	82
Lungimea la rupere, m	6 280	6 250	6 090	6 320	5 520	5 280
Indicele sfîșiere	138	176	158	165	92	138
Duble îndoituri	344	540	440	472	48	53
Tușeul	1,38	1,54	1,45	1,52	1,30	1,40

Din datele de mai sus rezultă următoarele : luciul variază puțin, opacitatea, dublele îndoituri, tușeul și indicele de sfîșiere devin mai mari la adaos de celofibră, în toate cazurile. Lungimea de rupere crește prin adaos de celofibră în cazul pastei sulfit, rămîne neschimbată în cazul pastei sulfat și scade la cea bisulfit.

Atunci cînd hîrtiile cu conținut de celofibră sînt destinate imprimării, este indispensabil să li se aplice o încleiere de suprafață, aceasta întrucît celofibra ca atare nu este capabilă de a forma legături. În acest caz fibrele care se găsesc la suprafața hîrtiei nu sînt decît slab reținute și se desprind în momtntul tipăririi pentru a se depune pe suprafețele de imprimat. O încleiere de suprafață înlătură aceste fenomene și permite să se obțină o tipărire corectă.

Se poate evita operația de încleiere la suprafață adăugînd la pastă un liant, dar acesta pe lîngă faptul că schimbă aspectul hîrtiei ce devine rigidă, costă și mai mult decît o bună încleiere de suprafață.

XXIV.2. Modul de lucru cu celofibra

Cînd se dorește să se încorporeze celofibra în compoziția hîrtiei, nu trebuie să se uite că aceasta nu fibrilează și ca urmare întreaga acțiune de măcinare va avea ca efect principal o scurtare, mai mult sau mai puțin pronunțată, a fibrei. Se pot prezenta două cazuri :

1 — se dispune de celofibră tăiată la o lungime determinată (circa 55 mm) pe care dorim să o încorporăm în hîrtie. În acest caz dacă lucrăm

cu holendru, trebuie introdusă celofibra după măcinarea pastei de hîrtie. Valţul fiind complet ridicat, amestecul se realizează în 10—15 min. Dacă măcinarea se face continuu, trebuie adăugată celofibra în cuva de amestec la o pastă deja măcinată. Dacă amestecarea este suficientă, celofibra se va amesteca fără nici o deficienţă.

2 — se dispune de celofibră colorată, lungă care dorim să se taie (de exemplu pentru a colora hîrtia). Tăierea celofibrei nu se poate efectua decît într-un holendru. În acest caz, se umple holendru cu apă, se pune în funcţiune şi se adaugă celofibra în porţiuni mici pînă la o consistenţă de 3,5%. Scurtarea este foarte rapidă, în general după circa 15 min nu mai există fibră a cărei lungime să treacă de 0,5 mm. Cînd se atinge lungimea dorită, se ridică valţul holendrului.

Bibliografie

1. G ö t z e, K. Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Band I, Berlin, Springer Verlag, 1967, p. 208.
2. F a u g u e t, L. G. Histoire de la Rayonne et des Textiles Synthetiques, Paris, 1960, p. 48.
3. R o g o v i n, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 5.
4. V a l k o, E. I. ş.a. Am. Dyestuff Reptr, **47**, 1958, p. 403.
5. M o n t g o m e r y, D. J. ş.a. Textile Res. J., **22**, 1952, p. 729.
6. J e f f r i e s, R. J. Textile Inst., **51**, 1960, p. 399, 441.
7. V i c k e r s t o f f, T. J. Soc. Dyers Colorist, **73**, 1957, p. 237.
8. A d a m i k, K. Zbl. ges. Forst-u. Holtzwertsch., **74**, 1955, p. 85.
9. K r o g h, G. Svensk Papperstidn., **63**, 1960, p. 484.
10. G l e e s o n, G. L. Svensk Papperstidn., **63**, 1960, p. 477.
11. P o l l o c k, F. E. Tappi, **41**, 1958, p. 148.
12. T h o r b y o r n s e n, E. Tappi, **44**, 1961, p. 192.
13. T e n e s e n, S. Svensk. Papperstidn, **63**, 1960, p. 437.
14. I w a n o w, I. Zellstoff u. Papier, **6**, 1957, p 102.
15. B a r b a s c h, S. Zellstoff u. Papier, **6**, 1957, p. 265.
16. S i m i o n e s c u, Cr. şi C a l i s t r u, E. Papir a Celulosa, **14**, 1959, p. 52.
17. M i t r a, D. N. Tappi, **42**, 1959, p. 366.
18. R a u c h, H. Angew. Chemie, **53**, 1940, p. 568.
19. K r e t z s c h m e r, G. Zellstoff u. Papier, **8**, 1959, p. 13.
20. T r e i b e r, E. Das Papier, **18**, 1964, p. 579.
21. C e n t o l a, G. ş.a. Ind. della Carta, **6**, 1952, p. 1.
22. I w a n o w, H. I. ATIP Bull. 1957, p. 249.
23. D a h m, H. P. Norsk Skogin, **10**, 1956, p. 140.
24. B a r t u n e k, R. Das Papier, **4**, 1950, p. 451.
25. S i m i o n e s c u, Cr. ş.a. St. Cerc. St. Chim. Acad. R.P.R. Timişoara, vol. V, 1958, nr. 3—4, p. 123.
26. C a l i s t r u, E. ş.a. St. Cerc. Şt. Chim., fasc. 2, 1958, p. 271.
27. C a l i s t r u, E. ş.a. Bul. Inst. Polit. Iaşi, Tom. XI, Fasc. sp. Al II-lea Simpozion Chimia şi Tehnologia Celulozei Iaşi, sept. 1965, p. 103.
28. F a h m y, J. A. ş.a. Textil-Rdsch., **14**, 1959, p. 25.
29. J a y m e, G. ş.a. Das Papier, **7**, 1953, p. 298, 347.
30. K r e t z s c h m a r, G. ş.a. Zellstoff u. Papier, **9**, 1960, p. 256.
31. E n d e r s t, V. ş.a. Zellstoff u. Papier, **10**, 1961, p. 134.
32. R ä s ä n e n, R. H. ş.a. Zellstoff u. Papier, **8**, 1959, p. 340, 375.
33. T r e i b e r, E. The Present and Future Status of Dissolving Pulp in the Viscose Proces, Uppsala, 1964, p. 21.
34. M a r k, H. F. ş.a. Man-Made Fibers, vol. II, New York, Intersci Publis, 1968, p. 121.
35. S i m i o n e s c u, C r. ş.a. Chimia stufului, Bucureşti, Editura Tehnică 1966, p. 38.
36. S i m i o n e s c u, C r. ş.a. Chimia lemnului şi a celulozei, vol. I, Institutul Politehnic Iaşi, Rotaprint, 1972, p. 510.
37. M e r c k, E. Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, Zellstoff und Papier, Darmstadt, Verlag Chemie, 1957, p. 3.
38. S i m i o n e s c u, Cr. şi C a l i s t r u, E. Lucrările Sesiunii generale Ştiinţifice, Acad. R.P.R., 9—12 iunie, 1950, p. 1730.
39. C a l i s t r u, E. ş.a. Cel. şi hîrtie, nr. **10**, 1961, p. 48.

40. Simionescu, Cr. ş.a. Symposium über Aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes, Iassy, Verlag der Rumänischen Volksrepublik, 1961, p. 357.
41. Peters, R. H. Textile Chemistry, vol. I, Amsterdam, Elsevier publishhing Company, 1967, p. 328.
42. Naupert, A. ş.a. Textile Faserstoffe, Leipzig, Veb. Fachbuch-verlag, 1963, p. 13.
43. Simionescu, Cr. ş.a. Cel. şi hîrtie, **5**, 1958, p. 171.
44. Simionescu, Cr. şi Calistru, E. Studii asupra preparării de soluţii de filare şi asupra reacţiilor speciale de transformare a celulozei. Lucrare de colaborare între Acad. R.P.R., Institutul de chimie „P. Poni" şi Institut für Faserstoff-Forschung Telltow Seehof — Berlin. Acad. R.D.G., 1961, p. 20.
45. Calistru, E. Rev. Ind. Textilă, nr. 2, 1963, p. 69.
46. Götze, K. Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Band II, Berlin, Springer Verlag, 1967, p. 992.
47. Calistru, E. Cursul de Tehnologia fibrelor artificiale, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1961, p. 41.
48. Calistru, E. ş.a. L'industria della Carta, nr. 10, 1956, p. 1.
49. Simionescu, Cr., Calistru, E. Revue de Chimie, Tomme II, nr. 2, 1957, p. 223.
50. Calistru, E. ş.a. Celuloză şi hîrtie, **8—9**, 1963, p. 265.
51. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, VIII, nr. 1, 1959, p. 41.
52. Calistru, E. ş.a. Rev. Celuloză şi hîrtie, XIII, nr. 11—12, 1964, p. 400.
53. Calistru, E. ş.a. Rev. Celuloză şi hîrtie, nr. 10, 1961, p. 48.
54. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, IX, nr. 9, 1960, p. 283.
55. Calistru, E. ş.a. Rev. Celuloză şi hîrtie, nr. 8, 1967, p. 300.
56. Reevers, R. Z. J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 4595.
57. Wolfrom, M. L. ş.a. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5331.
58. Haworth, W. N. ş.a. J. Chem. Soc., 1932, p. 227.
59. Hess, K. ş.a. Ber. dtsch. chem. Ges., 70 B, 1937, p. 710.
60. Freudenberg, K. ş.a. Liebigs Amer. Chem., **460**, 1928, p. 288.
61. Rebek, B. Das Papier, **14**, 1960, p. 508.
62. Stübchen, H. Österr. Chem. Ztg., **61**, 1960, p. 132.
63. Freudenberg, K. J. Polymer Sci., **48**, 1960, p. 371.
64. Schultzm, G. V. ş.a. Makromol. Chem., **9**, 1952, p. 25.
65. Pacsu, E. J. Polymer Sci., **2**, 1947, p. 565.
66. Ränby, B. G. ş.a. J. Polymer Sci., **36**, 1959, p. 561.
67. Kräasig, H. Makromol. Chem., **26**, 1958, p. 17.
68. Sippel, A. Das Papier, **13**, 1959, p. 413.
69. Schurtz, G. V. Österr, Papier Ztg., **63**, 5, 1957, p. 7.
70. Schurtz, J. Das Papier, **14**, 1960, p. 645.
71. Daul, G. ş.a. Chem. Engng. News, Sept., **19**, 1960, p. 63.
72. Learitt, F. C. Chem. Engng. News, Nov. **7**, 1960, p. 52.
73. Anthoni, B. ş.a. Schriften des Verreins Zellchemig (l. Eucepa Symposium) 27, 1958, p. 147.
74. Immergut, E. H. şi Mark, H. Makromol. Chem. 18/19, 1956, p. 322.
75. Marx, M. Das Papier, **10**, 1956, p. 135.
76. Immergut, E. H. ş.a. Monatsh. Chem. **84**, 1953, p. 219.
77. Heuley, D. Svensk, Papperştidn. **63**, 1960, p. 143.
78. Jayme, G. ş.a. Das Papier, **15**, 1961, p. 6.
79. Kräasig, H. ş.a. Chem. Ztg. **78**, 1954, p. 209.
80. Claesson, St. ş.a. Svensk Papperstidn, **62**, 1959, p. 141.
81. Meyerhoff, G. Makromol. Chem., **32**, 1958, p. 249.
82. Harland, W. G. ş.a. Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch, Heywood et. Co., 1959, p. 103.

83. Treiber, E. Holtzforschg., **13**, 1959, p. 161.
84. Lang, W. Svensk. Papperstidn, **59**, 1956, p. 161.
85. Schurz, J. Das Papier, **15**, 1961, p. 530.
86. Philipp, H. J. ş.a. J. Polymer Sci., **6**, 1951, p. 549.
87. Schurz, J. ş.a. Kolloid-Ztg., **177**, 1961, p. 149.
88. Schurz, J. ş.a. Monatsch. Chem., **87**, 1956, p. 520.
89. Schurz, J. ş.a. Das Papier. **12**, 1958, p. 468.
90. Schurz, J. Kolloid-Ztg., **154**, 1957, p. 97.
91. Schurz, J. ş.a. Kolloid-Ztg., **177**, 1961, p. 149.
92. Lang, W. Rheolog. Acta **1**, 1958, p. 248.
93. Schurz, J. ş.a. Das Papier, **14**, 1960, p. 139.
94. Treiber, E. Die Chemie der Pflanzenzellwand, Berlin, 1957, p. 142.
95. Calistru, E. Fracţionarea celulozei — lucrare de doctorat, 1957.
96. Scharples, A. Trans. Faraday Soc., **53**, 1957, p. 1003.
97. Ränby, B. G. Chem. Engngn. News, Nov. 1960, p. 53.
98. Meyer, K. ş.a. Ber. dtsch. Chem. Gesm, **61**, 1928, p. 593.
99. Frey-Wyssling, A. Biochim. et Biophys., Acta, **18**, 1950, p. 166.
100. Ränby, B. G. ş.a. Fundamentals of Papermaking Fibers, Tech., Sect. of the British Paper and Boord Makers Ass., 1958, p. 55.
101. Kratky, O. şi Pummerer, R. Chemische Textilfasern, Filmen und Folien, Stuttgart, 1953, p. 56.
102. Ellefsen, O. Norelco Reptr. 7 (3), 1960, p. 104.
103. Kratky, O. ş.a. Die Physik der Hochpolymeren, Band 3, Berlin, 1955, p. 109.
104. Hess, K. ş.a. Z. Elektrochem., **55**, 1951, p. 697.
105. Ränby, B. G. s.a. Polymer Processes, New York, 1956, p. 351.
106. Kiessig, H. Elektrochem., **54**, 1950, p. 320.
107. Schramek, W. Kolloid/Beih., **40**, 1934, p. 88.
108. Hess, K. ş.a. Z. Elektrochem., **55**, 1951, p. 697.
109. Schurz, J. Z. Phys. Chem., **5**, 1955, p. 271.
110. Preston, R. O. Disc. Faraday Soc., **11**, 1951, p. 165.
111. Kratky, O. ş.a. Angew. Chem., **67**, 1955, p. 603.
112. Kast, W. ş.a. Die Physik der Hochpolymeren, Band. 3, Berlin, 1955, p. 235.
113. Marchessault, R. H. ş.a. Text. Res. J., **27**, 1957, p. 30.
114. Meyer, K. H. Makromolekulare Chemie, 1950, p. 377.
115. Ruck-Floriantschitsch, M. Diss. Univ. Graz, 1954.
116. Kratky, O. ş.a. Z. Elektrochem., **56**, 1952, p. 146.
117. Ott, E. şi Spurlin, H. M. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1954, p. 303.
118. Dlugosz, J. ş.a. Polymer, **1**, 1960, p. 4.
119. Centola, G. Das Papier, **9**, 1955, p. 588.
120. Schurz, J. OYTON, **5**, 1955, p. 53.
121. Porod, G. Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, **2**, 1961, p. 363.
122. Hess, K. ş.a. Kolloid Z., **130**, 1953, p. 10.
123. Bonart, E. ş.a. Z. Elektrochem., **64**, 1960, p. 313.
124. Ruck, H. Norelco Reptr. 7 (3), 1960, p. 79, 87.
125. Bolam, F. Fundamentals of Papermaking Fibers, Techn. Sect. of the British Paper and Board Makers Ass., 1958, p. 118.
126. Bartunek, R. Das Papier, **12**, 1958, p. 14.
127. Mühlethaler, K. Berh. Zeitschr. Schweiz, Forstw., **30**, 1960, p. 3.
128. Frey-Wyssling, ş.a. Forschr. Chem. Org. Naturstoffe, 1952, p. 1.
129. Bartunek, R. ş.a. Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig, 3-Aufl. 1958, p. 97.
130. Jayme, G. ş.a. Holzforschg., **13**, 1959, p. 37.
131. Spycher, M. Dipl. Arb. ETH. Zürich, 1960.
132. Jayme, G. ş.a. Mikroscopie, **13**, 1958, p. 24.
133. Frey-Wissling, A. ş.a. Das Papier, **14**, 1960, p. 542.

134. Hermans, P. H. ş.a. J. Polymer Sci., **35**, 1959, p. 145.
135. Thode, S. ş.a. J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 1036.
136. Hermans, P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, New York, 1949, p. 197.
137. Kiessig, H. Z. Elektrochem., **54**, 1950, p. 320.
138. Schiefer W. şi Krope, K. Textile Res. J., **10**, 1946, p. 502.
139. Tyler, N. S. ş.a. Journ. Soc. Dyers. Col. **74**, 1958, p. 285.
140. Gratjakn, N. ş.a. Kolloid Z., **129**, 1952, p. 128.
141. Ruck, H. Das Papier, **14**, 1960, p. 495.
142. Oltus, E. Zellstoffe u. Papier, **1**, 1960, p. 379.
143. Slavik, J. ş.a. Papir a Celulosa, **12**, 1957, p. 73, 97.
144. Rjyuchin, N. W. .şa. Papier — Ind., **29**, 1953, p. 13.
145. Dörr, R. E. Kunst. u. Zellw., 22, 1940, p. 92.
146. Dolmetsch, H. Holz als Roh- u. Werkst., **12**, 1954, p. 419.
147. Thiele, H. ş.a. Z. Naturforschg., **12**, 1957, p. 14.
148. Mann, J. ş.a. Faraday Soc. Disc., nr. **16**, 1954, p. 75.
149. Ward, K. Textile Res. J., **20**, 1960, p. 363.
150. Elöd, E. ş.a. Zellw. u. a Chemiefasern, 1955, p. 33, 321, 326, 626, 680, 751, 818.
151. Ellis, J. W. ş.a. J. Amer. Chem. Soc., **12**, 1949, p. 2859.
152. Koblitz, W. ş.a. Das Papier, **14**, 1960, p. 181.
153. Sheppard, S. E. Trans. Faraday Soc., **29**, 1933, p. 81.
154. Howsmon, J. A. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1954, p. 419.
155. Stamm, A. J. J. Physic. Chem., **60**, 1956, p. 76, 83.
156. Klenkows, N. I. şi Nikitin, N. I. J. Angew. Chem., U.R.S.S., **27**, 1954, p. 171.
157. Hermans, P. H. ş.a. J. Kollod Sci., **1**, 1946, p. 185.
158. Sakurada, J. ş.a. Kolloid-Z., **77**, 1936, p. 346.
159. Kratky, O. ş.a. Z. Elektrochem., **55**, 1951, p. 346.
160. Legrand, Ch. Ann. Physique (12), **8**, 1953, p. 863.
161. Kast, W. ş.a. Kolloid-Z., **77**, 1936, p. 346.
162. Champetier, G. Compt., rand., 192, 1931, p. 1593, 195, 1932, p. 280.
163. Rosenbohm, O. Kolloid-Beih., **9**, 1914, p. 117.
164. Katz, J. R. Kolloid-Beih., **9**, 1914, p. 64.
165. Argus, M. şi Mass, O. Canad. J. of Research., **12**, 1935, p. 564.
166. Bartunek, R. Holzforschg., **10**, 1956, p. 46.
167. Euken, W. Z. Elektrochem, **32**, 1948, p. 255.
168. Morehead, J. F. Textile Res., J., 22, 1952, p. 535.
169. Frey, F. Ber. dtsch. bot. Ges., **46**, 1928, p. 444.
170. Kouris, H. ş.a. Canad. J., Chem., **36**, 1958, p. 931.
171. Barchewitz, P. ş.a. J. Phys. Che., **48**, 1951, p. 590.
172. Treiber, E. Die Chemie der Pflanzenzellwand, Berlin, 1957, p. 333.
173. Collins, G. E. J. Text. Inst. Manchr., **2**, 1931, p. 311.
174. Meredith, R. ş.a. Fibre Science, Manchester, 1949, p. 201.
175. Preston, J. M. ş.a. J. Text. Inst. Manchr., **38**, 1947, p. 60.
176. Davidson, G. F. J. Text. Inst. Manchr., **18**, 1927, p. 175, 275.
177. Filby, E. ş.a. Canad. J. Res., **7**, 1932, p. 162.
178. Stamm, A. J. ş.a. J. Phys. Chem., **39**, 1935, p. 133.
179. Frey-Wyssling, A. Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen Berlin, 1935, p. 110.
180. Hermans, P. H. Contribution of the Physics of Cellulose Fibers, New York, 1946, p. 73.
181. Howsmon, J. A. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1954, p. 431.
182. Hermans, P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, New York, 1949, p. 206.
183. Van den Acker, ş.a. TAPPI, **42**, 1959, p. 340.
184. Stamm, A. J. Holzforschg, **17**, 1959, p. 203.
185. Weltzien, W. Technologie der Kunstseiden, Leipzig, 1930, p. 77.

186. Windeck, K. Melliand Textilber., **41**, 1960, p. 1408.
187. Regnault, P. Ann. Chem. Phys., **15**, 1845, p. 129.
188. Urguhart, A. R. ş.a. J. Text. Inst. Manchr., **19**, 1928, p. 135.
189. Langmuir, I. J. Amer. Chem. Soc., **40**, 1918, p. 1361.
190. Magne, F. C. ş.a. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 1896.
191. Pierec, F. T. J. Text. Inst. Manchr., **20**, 1929, p. 133.
192. Sheppard, S. E. ş.a. Ind. Engng. Chem., **26**, 1934, p. 285.
193. Babit, J. B. Canad. J. Res., **20**, 1942, p. 143.
194. Hermans, P. H. ş.a. J. Polymer. Sci., **1**, 1946, p. 149.
195. Meredith, R. ş.a. Fibre Science, Manchester, 1949, p. 196.
196. Urguhart, A. R. ş.a. J. Text. Inst. Manchr., **23**, 1932, T. 163.
197. Clemson, J. J. Text. Inst. Manchr., **49**, 1958, T. 464.
198. Tyler, J. ş.a. J. Soc. Pyers Col., **74**, 1958, p. 286.
199. Ost, H. ş.a. Chemiker Ztg., **33**, 1909, p. 197.
200. Smith, S. E. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 646.
201. Withe, W. ş.a. Textile Res. J., **17**, **1947**, p. 523.
202. Wahba, L. ş.a. J. Text. Inst. Manchr., **49**, 1958, T. 519.
203. Morrison, M. ş.a. Canad. J. Chem. Soc., **37**, 1959, p. 1379.
204. Hermans, P. H. Physic and Chemystry of Cellulose Fibers, New York, 1949, p. 181.
205. Weltzien, W. ş.a. Zellw., Kunsts. Seide, **45**, 1940, p. 149.
206. Collins, G. E. J. Text. Inst. Manch., **21**, 1930, T. 311.
207. Morehead, F. F. Textile Res. J., **27**, 1952, p. 535.
208. Moore, W. R. ş.a. Textile Res. J., **20**, 1950, p. 620.
209. Welle, L. A. ş.a. Textile Res. J., **22**, 1952, p. 254, 260.
210. Juilfs, J. Melliand Textilber., **42**, 1961, p. 733.
211. Treiber, E. Kompendium i Viskosekem., Stockholm, 1962, p. 39.
212. Rimgstrom, E. ş.a. Svensk Papperstidn., **51**, **1948**, p. 96.
213. Rimgstrom, E. ş.a. Svensk Papperstidn., **53**, 1950, p. 127.
214. Rimgstrom, E. Svensk Papperstidn., **58**, 1955, p. 143.
215. Dörr, R. E. Angew. Chem., **53**, 1940, p. 292.
216. Schosser, P. H. ş.a. Brevet S.U.A., 2 614, 102 (1952).
217. Mathes, A. Faserforschung und Textiltechnik, **13**, 1962, p. 339.
218. Meskat, W. Das Papier, **8**, 1954, p. 326.
219. Charles, T. Desk-Bem. Symp. üb. Viskosetechn. Fragen, Stockholm, 19—20 X, 1961.
220. Gutium, P. ş.a. Tehnologia fabricării fibrelor artificiale, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1971, p. 372.
221. * * * Prognosa industriei chimice pe plan mondial. Fibre., Bucureşti, M.I.Ch., Centrul de documentare 1971, p. 79.
222. Courtaulds Lds. Brevet francez (1966), 10 77 538.,
223. * * * Textil Industrie, **12**, 1970, p. 1010.
224. * * * Brevet S.U.A., 2 841 463 (1952).
225. * * * Brevet francez 957 724 (1952).
226. * * * Brevet S.U.A. 2 536 014 (1951).
227. * * * Textile Month, **2**, 1971, p. 86.
228. Rowen, J. W. ş.a. Ind. Eng. Chem., **39**, 1947, p. 1659.
229. * * * Brevet S.U.A., 2 845 327 (1962). American Viscose Corp.
230. Smith, D. K. Textile Res. J., **29**, 1959, p. 32.
231. Gröbe, A. ş.a. Faserforsch. Textiltechn., **11**, 1960, p. 209.
232. Schmiedknecht, H. H. Chemiefaser Symposium, 1962, Berlin, Akademie Verlag, 1963, p. 83.
233. Sevcenko, A. S. ş.a. Him. Volokna, **3**, 1961, p. 29.
234. * * * Chemie Actualités, **5**, 1971, p. 15.
235. * * * Brevet englez 1 023 185 (1966).
236. Guenwald, H. L. ş.a. J. Phys. Chem., **58**, 1954, p. 825.

237. Burnip, N. S. ş.a. Textile Progress, **9**, 1970, p. 295.
238. Sisson, A. W. Textile Res. J., **30**, 1960, p. 153.
239. * * * Brevet S.U.A. 2 841 462 (1962).
240. Hermans, P. H. J. Phys. Chem., **45**, 1941, p. 827.
241. * * * Brevet S.U.A. 2 581 835 (1953).
242. Gladszone, J. H. J. prakt. Chem., **56**, 1952, p. 247.
243. Rassew. B. ş.a. Ber. dtsch. Chem. Ges., **62**, 1929, p. 2929.
244. Viewig, Ber. dtsch. Chem. Ges., **40**, 1904, p. 3876 ; **57**, 1919 p. 1924.
245. Waentig, V. Textile Forsch., **3**, 1921, p. 154.
246. Staudinger, H. ş.a. Ber dtsch, chem. Ges. **69**, 1931, p. 1091.
247. Hermans, P. H. ş.a. Kolloid-Z., **115**, 1940, p. 103 ; **120**, 1942, p. 3.
248. Grohn, H. J. Polymer Sci., **30**, 1958, p. 551.
249. Howsmon J. A. ş.a. J. Appl. Polym. Sci., **1**, 1959, p. 313.
250. Berlin, V. C. Ber. dtsch. Chem. Ges., **110**, 1956, p. 401.
251. Simpson W. ş.a. Pulp and Paper Mag (Canada), **51**, 1959, p. 70.
252. Edelman, K. Faserforschg. u. Textiltechn., **4**, 1953, p. 407.
253. Jayme G. ş.a. Das Papier, **9**, 1955, p. 296.
254. Sobuie, A. şi Ishirawa J. Chem. Soc. (Japan), **71**, 1950, p. 103.
255. Freudenberg K. ş.a. Ber. dtsch, Chem. Ges., 62, 1929, p. 3078 ; **63**, 1930, p. 435, 1503 ; **68**, 1935, p. 2070.
256. Schwalbe, K. ş.a. Cellulosechemie, **11**, 1930, p. 1.
257. Conrad, C. ş.a. Ind. Engngn. Chem., **3**, 1945, p. 592.
258. Immergut F. ş.a. Internat. Symp. on Makromol. Chemistry, Milano, Torino ; Ric. Scient. Suppl. A. 25, 1955, p. 308.
259. Birtwill A. ş.a. J. Text. Inst. Manchr., **16**, 1925, p. 13.
260. Clibbens D. A. ş.a. J. Text. Manchr., **19**, 1928, p. 389.
261. Lieser, T. A. Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie, Berlin, 1953, p. 183.
262. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag (Canada), **56**, 1955, p. 209.
263. Karrer, P. Gelv. chim. acta, **10**, 1927, p. 430 ; **12**, 1929, p. 989.
264. Phrix-Werkw, A. G. Brevet englez 1 045 387 (1966).
265. Jurisch, I. Angew. Chem., **54**, 1941, p. 305.
266. Weltzien, K. ş.a. Zellw., Kunsts., Seide, **46**, 1941, p. 379.
267. Rogovin, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 236.
268. Brassard, A. Das Papier, **13**, 1959, p. 245.
269. Gray, K. L. ş.a. J. Polymer, Sci., **61**, 1962, p. 5.
270. Hilbbert, H. ş.a. J. Soc. Chem. Ind., **44**, 1925, p. 473.
271. Suliaticoca, V. N. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 236.
272. Dörr, K. Angew. Chem., **53**, 1940, p. 13, 192 :, Wbl. für Papierfabr., **72**, 1941, p. 367, 373.
273. Jurisch, I. Angew. Chem., **54**, 1941, p. 305.
274. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag. (Canada), **56**, 1955, p. 212.
275. Wannow, J. ş.a. Kolloid-Z., **108**, 1944, p. 103.
276. Rogovin, Z. A. Kunstfaser, **15**, 1933, p. 374.
277. Rogovin, Z. A. Kunstfaser, **12**, 1931, p. 99.
278. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag (Canada), **57**, 1956, p. 99.
279. Rybicki, K. E. Przemysl. Chem., **13**, 1957, p. 99.
280. Samuelson, O. Svensk. Kem. Tidskr, **59**, 1947, p. 105.
281. Klein, E. Kolloid-Z., **7**, 1927, p. 372.
282. Weltzien, W. ş.a. Ber. dtsch. Chem. Ges., **60**, 1927, p. 2024.
283. Saite, F. Monatsch. f. Chem., **67**, 1936, p. 191.
284. Mathes, A. Kolloid-Z. **98**, 1942, p. 319.
285. Eisenhut, H. J. Prakt. Chem., **157**, 1941, p. 338.
286. Entwistle, J. ş.a. Text. Res. J., **19**, 1949, p. 609.
287. Schultz, V. G. ş.a. Das Papier, **13**, 1949, p. 469.
288. Lindberg, W. Die Chemie der Pflanzenzellwand, Berlin, 1957, p. 311.
289. Matter, O. Pulp Paper Mag. (Canada), **65**, 1964, p. 41.

290. Lottermoser, H. Kolloid-Z., **83**, 1938, p. 180.
291. Mathes, A. Kolloid-Z., **98**, 1942, p. 319.
292. Samuelson, O. Cellulose och Papper, Stockholm, 1948, p. 315.
293. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag. (Canada), **57**, 1956, p. 91.
294. Schurtz, J. Das Papier, **11/12**, 1956, p. 55.
295. Kleinert, T. N. Pulp Paper Mag. (Canada), **56**, 1955, p. 208.
296. Schramek, W. ş.a. Holtzforsch., **5**, 1951, p. 97.
297. Nishimura, K. ş.a. J. Soc. Text. Cellulose Industr. (Japan), **14**, 1958, p. 684.
298. Steurer, K. ş.a. Ber. dtsch, Chem. Ges., **74**, 1941, p. 790.
299. Davidson, G. F. J. Text. Inst. Manchr., **43**, 1952, p. 291.
300. Sihtola, H. Paperi ja Puu, **34**, 1952, p. 23.
301. Smith, S. E. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 646.
302. Wultsch, F. Papierfabr., **10**, 1944, p. 354.
303. Lottermoser, L. Kolloid-Z., **83**, 1938, p. 180.
304. Seki, T. ş.a. J. Soc. Chem. Ind. (Japan), **40**, 1937, p. 382.
305. Brassard, A. Das Papier, **13**, 1959, p. 250.
306. Stark, D. Das Papier, **2**, 1948, p. 186.
307. Klipper, Das Papier, **1**, 1947, p. 182.
308. Marsshall, I. Zellw. u. Kunsts., **48**, 1943, p. 117.
309. Udrea, I. Tehnologii moderne în fabricarea fibrelor artificiale. Bucureşti, Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, 1965, p. 1—51.
310. Rogovin, Z. A. Osnovî himii tehnologhii proizvodstva himiceschi volocon, Moscova, 1957, p. 357.
311. Calistru, E. Cursul de Tehnologia fibrelor artificiale, Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1961, p. 167.
312. Treiber, E. Kompendium i Viskosekemi, Stockholm, 1961, p. 74.
313. Bartunek, R. Kolloid-Z., **146**, 1956, p. 35.
314. Rassow, W. J. Prakt. Chem., **106**, 1923, p. 266.
315. Schramek, W. ş.a. Kolloid-Berh., **48**, 1938, p. 100.
316. Rogovin, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1961, p. 258.
317. Spurlin, H. M. ş.a. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1955, p. 1078.
318. Philipp, B. ş.a. Faserforsch. u. Textiltech., **8**, 1957, p. 45.
319. Karghin, V. A. ş.a. Lucrările Inst. de cercetări pentru mase plastice, **1**, Moscova, Gizlegprom., 1951, p. 69.
320. Bartunek, R. Cellulosechemie, **22**, 1944, p. 56.
321. Ulmann, A. Kolloid-Z., **98**, 1942, p. 160.
322. Matissen, P. P. Fabricarea celofibrelor din viscoză, Leningrad, Gizlegprom, 1949, p. 32 (trad. din limba rusă).
323. Centola, G. Chim. Ind., **56**, 1954, p. 98.
324. Samuelson, O. ş.a. Svensk Papperstidn., **59**, 1956, p. 712.
325. Lauer, K. ş.a. Kolloid-Z., **112**, 1949, p. 16.
326. Vosters, H. L. Das Papier, **10**, 1956, p. 363.
327. Floriantschitsch, B. ş.a. Holzforschung, **12**, 1958, p. 2.
328. Samuelson, O. Svensk Papperstidn., **51**, 1948, p. 331.
329. Claesson, S. ş.a. Svensk Papperstidn., **60**, 1957, p. 336.
330. Parks, L. R. ş.a. J. Appl. Polym. Sci., **4**, 1960, p. 193.
331. Treiber, E. J. Polymer Sci., **51**, 1961, p. 297.
332. Kolos, F. Svensk Papperstidn., **64**, 1961, p. 533.
333. Nicolaysen, V. B. ş.a. Norsk. Skogind., **6**, 1952, p. 338.
334. Wennerblom, A. 5. Koll. üb. viskosetekhn Fragen, Stockholm, **8**, **1960** p. **12**.
335. Schurz, J. Das Papier, **12**, 1958, p. 210.
336. Lyselius, A. ş.a. Svensk Papperstidn., **64**, 1961, p. 145, 735.
337. Spurling, L. H. ş.a. J. appl. Polym, Sci, **4**, 1960 p. 25.
338. Mutton, D. B. Pulp Paper Mag. (Canada), **65**, 1964, p. 41.

339. Kolos, F. Vortrag Viskose-Kolloquium, Lenzing am **8**, 1962 p. 5.
340. Jochims, K. Kolloid-Z., **43**, 1927, p. 361.
341. Thiele, H. ş.a. Kolloid-Z., **129**, 1952, p. 25.
342. Hubert, A. Klezzigs Textilzeitschr., **44**, 1941, p. 1246.
343. Oswald, W. Kolloid-Z., **61**, 1932, p. 136.
344. Erbing, H. Kolloid-Behr., **44**, 1936, p. 171.
345. Hess, K. ş.a. Ber. dtsch. chem. Ges., **70**, 1937, p. 631.
346. Philipp, B. ş.a. Faserforsch. u. Textiltechn., **10**, 1959, p. 404.
347. Shishido, S. ş.a. Nippon Kapaku Zashi, **81**, 1960, p. 1015, 1201.
348. Mihailov, N. V. ş.a. Cercetările ştiinţifice ale Inst. de fibre artificiale, U.R.S.S., **2**, 1955, p. 30.
349. Inagaki, H. Colloid Sci., **11**, 1956, p. 226.
350. Strach, V. Ing. Arb. Textilingenieurschule Krefeld, 1959, p. 113.
351. Hermans, P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, New York, 1949, p. 356.
352. Bredée, H. L. ş.a. Kolloid-Z., **94**, 1941, p. 81.
353. Hermans, P. H. ş.a. Kolloid-Z., **86**, 1939, p. 245.
354. Samuelson, O. Svensk Papperstidn, **48**, 1945, p. 517.
355. Stuart, H. A. Kolloid-Z., **165**, 1959, p. 3.
356. Gerngross, O. ş.a. Z. phys. Chem (B), **10**, 1930, p. 371.
357. Gortner, R. A. ş.a. Kolloid Symp. Monogr., **5**, 1928, p. 179.
358. Götze, K. ş.a. Zur Theorie der Fadenbildung bei hochfesten nach dem Viskosenverfahren, gesponnenen Fasern, Krefeld, 1960, p. 97.
359. Herzog, A. Textile Forschg., **8**, 1926, p. 87.
360. Lottermoser, A. ş.a. Z. angew. Chem., **43**, 1930, p. 80.
361. Ostwald, Wo. Kolloid-Z., **46**, 1928, p. 248.
362. Manegold, E. Kolloid-Z., **96**, 1941, p. 186.
363. Ostwald, Wo. Kolloid-Z., **78**, 1937, p. 327.
364. Fink, H. ş.a. Angew. Chem., **47**, 1934, p. 602.
365. Bandel, W. Holtzforsch., **14**, 1960, p. 111.
366. Kagawa, W. ş.a. J. Polymer Sci, **7**, 1957, p. 421.
367. Sihtola, H. ş.a. Paperi ja Puu, **38**, 49, 1956, p. 174.
368. Schurz, J. ş.a. Holtzforsch., **12**, 1958, p. 129.
369. Klauditz, W. Zellwolle, **5**, 1939, p. 3 ; Papierfabr., **37**, 1939, p. 251.
370. Kline, E. ş.a. Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, 1954, p. 999.
371. Schramek, W. Kolloid Ber., **42**, 1935, p. 331.
372. Kita, G. ş.a. Cell. Ind. Tokyo, **2**, 1926, p. 26.
373. Mathes, A. Faserforsch. u. Textiltech. **4**, 1952, p. 127.
374. Dolby, I. ş.a. Svensk Papperstidn, **67**, 1964, p. 110.
375. Philipp, B. Faserforsch. u. Textiltechn., **5**, 1957, p. 91.
376. Kagawa, J. ş.a. J. Polymer Sci, **7**, 1951, p. 421.
377. Danilov, N. S. ş.a. J. prikladnoi himii, **19**, 1949, p. 821.
378. Calistru, E. ş.a. St. Cerc. St. Chimie, Acad. R.P.R., an III, fasc. II, 1956, p. 149.
379. Serkova, A. ş.a. Lucrările Sesiunii ştiinţifice ale Institutului de fibre artificiale, Moscova, Gislogprom, 1955, p. 68.
380. Tanemura, K. Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 1930, p. 184.
381. Hollihan, J. P. ş.a. Ind. Engngn. Chem. **59**, 1947, p. 222.
382. Heuser, E. ş.a. Cellulosechem., **7**, 1926, p. 17.
383. Atsuki, K. Cellulosechem., **9**, 1928, p. 106.
384. Fox, C. J. J. Soc. chem. ind., **49**, 1930, p. 83.
385. Stöckly, J. J. Kolloid-Z., **150**, 1943, p. 190.
386. Bergek, T. ş.a. Svensk Papperstidn, **49**, 1946, p. 470.
387. Weeldenburg, J. G. Chem. Weekbl., **50**, 1933, p. 47.
388. Bernhardt, R. Kunstseide, **7**, 1925, p. 169.
389. Signer, R. ş.a. Helv. chim. acta, **28**, 1945, p. 325.

390. Centola, G. Boll. Sci., Pac. Chim. Bologna, **1**, 1942, p. 1946.
391. Gonsalves, V. E. Proc. Intern. Congr. Rheology, 2, 1949, p. 239.
392. Conner, W. P. Ind. Engngn. Chem., **43**, 1951, p. 1136.
393. Berl, E. ş.a. Cellulosechem., **7**, 1926, p. 145.
394. Takai, M. Kolloid-Z., **106**, 1944, p. 30.
395. Bandel, W. Melliand Textilber., **36**, 1955, p. 427.
396. Rogovin, Z. A. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 297.
397. Fink, H. ş.a. Angew. Chem. 47, 1943, p. 602.
398. Castillo, E. B. Anales fis y quim (Saragoza), **48**, 1947, p. 60.
399. Gernert, W. Jentgens Kunsts. u. Zellw., **23**, 1941, p. 80.
400. Mihailov, ş.a. Kolloid-J. **1**, 1952, p, 57.
401. Samuelson, O. Cellulose och Paper, 1948, p. 295.
402. Matthes, A. Faserforschg. u. Textiltechn., **3**, 1952, p. 127 ; **8**, 1957, p. 345.
403. Bandel, W. Holzforsch., **14**, 1960, p. 111.
404. Lotze, H. Kunstseide, **15**, 1933, p. 231.
405. Treiber, E. ş.a. Monatsch. f. Chem., **83**, 1952, p. 159.
406. Liepatoff, B. Kolloid-Z., **49**, 1929, p. 321, 441.
407. Signer, R. Z. Physik. Chem. A **150**, 1930, p. 257.
408. Staudinger, H. ş.a. Chem. Ber., **62**, 1929, p. 2921.
409. Ostwald, W. Kolloid-Z., **47**, 1929, p. 176.
410. Kühn, W. Kolloid-Z., **68**, 1934, p. 2.
411. Moore, C. L. Silk and Reyon, 1935, p. 19.
412. Poznanski, S. Przemysl. Chem., 22, 1938, p. 463.
413. Holzapfel, W. Diss, Th, Aachen, 1961, p. 11.
414. Danilov, N. S. ş.a. Ind. org. chem. (U.R.S.S.), **5**, 1938, p. 736.
415. Götze, K. ş.a. Melliand Textilber., **46**, 1965, p. 488.
416. Klare, H. ş.a. Faserforsch u. Textiltechn., **13**, 1962, p. 100.
417. Cumberbirch, R. J. J. Text. Inst. Manchr., **52**, 1961, p. 330.
418. Witkamp, C. ş.a. Techn. Rep. d. Industrial Cellulose Research Ltd., Hawkesbury, 2001, 1962, p. 35.
419. Götze, K. Österr. Chem.-Ztg., **5**, 1961, p. 129.
420. * * * Brevet englez 937 685 (1963).
421. Matthes, A. Kunsts., **18**, 1936, p. 334.
422. Horio, J. Textil Res. J., **20**, 1950, p. 363.
423. Philipp, B. Faserforsch. u. Textiltechn., **6**, 1945, p. 433.
424. Vroom, R. A. Diss T. H. Delft, 1963.
425. Elöd, E. ş.a. Reyon, Zellw. u.a. Chemiefasern, **33**, 1955, p. 321.
426. Meskat, W. Vortr. Arbeitstag, f., Spinnprobleme, Graz, **27**, 1961, p. 10.
427. Tzentis, L. S. J. Appl. Polymer Sci, **10**, 1966, p. 1543.
428. Zialbicki, A. ş.a. Kolloid-Z., **171**, 1960, p. 51.
429. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, **2**, 1969, p. 60.
430. Klare, H. ş.a. Faserforsch. u., Textiltechn., **6**, 1955, p. 97.
431. Hermans, P. H. J. Colloid Sci, **2**, 1947, p. 387.
432. Manegold, E. Kolloid-Z., **85**, 1949, p. 186.
433. Götze, K. ş.a. Melliand Textilber. **41**, 1960, p. 1326.
434. Holtzapfel, W. Diss. T. H., Aachen, 1961, p. 22.
435. Thiele, H. ş.a. Z. Naturforschg., **13**, 1958, p. 580 ; Kolloid-Z., **163**, 1959, p. 115 ; **182**, 1962, p. 25—35.
436. Neumann, R. S. ş.a. Cellulose-Chem., **17**, 1936, p. 16.
437. Vermaas, D. Textile Res. J., **32**, 1962, p. 353.
438. Thiele, H. ş.a. Kolloid-Z., **151**, 1957, p. 1.
439. Gröbe, A. ş.a. Faserforschg. u. Textiltechn., **14**, 1963, p. 347.
440. Thiele, A. ş.a. Naturwiss, **43**, 1955, p. 56.
441. Peesten, J. M. J. Soc. Chem. Ind. **50**, 1931, p. 199.
442. Schramek, W. ş.a. Kolloid-Beih. **48**, 1938, p. 93.
443. Ohara, K. Sci. Pappers Inst. Phys. chem. Res. **25**, 1934, p. 152.

444. Schramek, W. ş.a. Cellulose-chem. **18**, 1940, p. 1.
445. Morehead, J. F. ş.a. Textile Res. J. **15**, 1945, p. 443.
446. Götze, K. ş.a. Chemiefasern nach dem Viskosverfahren, vol. II, Berlin, Springer Verlag, 1967, p. 1241.
447. Magel, V. Vortrag auf dem Akron Tire Cord Symp. Akron (Ohio), **26**, 1956, p. 4.
448. Elöd, E. ş.a. Melliand Textilber. 27, 1946, p. 103 ; Textile Res. J. **18**, 1948, p. 487.
449. Hermans, P. H. Melliand Textilber, Elöd-Festband, 1951, p. 65.
450. Sissen, W. A. Textile Res. J. **30**, 1960, p. 153.
451. Finger, ş.a. Himiceskaia Volokna, **1**, 1959, p. 51.
452. Prett, K. Melliand Textilber. **39**, 1958, p. 999.
453. Götze, K. Melliand Textilber., **33**, 1952, p. 51, 147 ; Lindner, K-Textilhilfmittel und Waschrohstoffe, Stuttgart, 1954 ; Schwarz şi colab. Surface Active Agents and Detergents, New York, 1958.
454. Ivanowa, T. W. ş.a. Him. Volokna, **2**, 1960, p. 30.
455. Müller, H. Kolloid-Z., **97**, 1941, p. 153.
456. Busse, J. J. Phys. Chem. **36**, 1932, p. 2862.
457. Hermans, P. H. Kolloid-Z., **97**, 1941, p. 231.
458. Kratky, H. ş.a. Kolloid-Z., **108**, 1944, p. 169.
459. Hubert, ş.a. Kolloid-Z., **98**, 1944, p. 175.
460. * * * Brevet francez 822 284 (1946).
461. Sacharow, J. P. Chemiefasern, Leipzig, 1960, p. 397.
462. Haas, K. Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Wärme auf Baumwolle, Diss. Univ. Würzburg, 1936, p. 18.
463. Götze, K. ş.a. Zellw., Kunsts., Seide, 1941, p. 129, 331.
464. Ressie, J. Kunsts., **42**, 1937, p. 423.
465. Süvern, T. Künstliche Seide, 1926, p. 73.
466. Calistru, E. ş.a. Rev. Celuloză şi hîrtie, 4, 1968, p. 137.
467. Drisch, M. ş.a. Buletin de l'Institut textile de France, **101**, 1962, p. 667.
468. Drisch, M. Teintex. **5**, 1959, p. 313.
469. Ionescu, M. Cartea operatorului din industria fibrelor chimice, Bucureşti, Editura Tehnică, 1967, p. 71.
470. Herbach, P. Teintex, **5**, 1959, p. 314.
471. Kürschner, A. Chemiefasern, **8**, 1967, p. 553.
472. Vescia, M. ş.a. Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie, **11**, 1965, p. 920.
473. Philipp, B. ş.a. Deutsche Textiltechnik, **1**, 1969, p. 14.
474. Schultz, W. ş.a. Textilveredlung, **3**, 1966, p. 113.
475. Birenbaum, E. I. ş.a. Textilnaia promîşlenosti, **11**, 1962, p. 86.
476. Griffthis, S. D. The Textile Institute and Ind, **3**, 1965, p. 54.
477. * * * Chemiefasern, **10**, 1964, p. 692.
478. Herbach, P. Rayonne, fibranne et fibres sinthetiques, **11**, 1964, p. 626.
479. Simionescu, Cr. ş.a. Chimia stufului. Bucureşti, Editura tehnică, 1966, p. 99.
480. Simionescu, Cr. ş.a. Chimia macromoleculară, Iaşi, Institutul politehnic, 1964, p. 320.
481. Konkin, I. Faserforschung und Textiltechnik, **3**, 1957, p. 85.
482. Bouriot, I. P. Bull. de l'Institut Textile de France, **103**, 1962, p. 1197.
483. Hurtubise, F. Canade Textile Journale, **76**, 1959, p. 58.
484. Chabert, J. ş.a. Bull. de l'Inst. Textile de France, **101**, 1962, p. 685.
485. Iwanov, E. ş.a. Bull. de l'Inst. Textile de France, **102**, 1962, p. 977.
486. * * * Bull. de l'Inst. Textile de France, **102**, 1962, p. 944.
487. Drisch, M. ş.a. Bull. de l'Inst. Textile de France, **101**, 1962, p. 669.
488. Martin, L. Teintex, **7**, 1959, p. 467.
489. Cuvelier, N. Rayonne, fibranne et fibres sinthetiques, **1**, 1962, p. 82.
490. Martin, L. Rayonne, fibranne et fibres sinthetiques, **1**, 1965, p. 15.
491. Nauvin, H. L. Textiles Industries, **8**, 1966, p. 79.

492. Zaharia, C. Referat prezentat în cadrul doctoranturii la Institutul Politehnic Iaşi, 1969.
493. * * * Himia i tehnologhia iscusstvennîh volocon Sbornic, Moscova, 1959, p. 75.
494. Tairov, S. A. Ciacihiani ş.a. Oborudovanie zavodov iscusstvennîh volocon, Moscova, Gislegprom. 1955.
495. Mark, H. F. ş.a. Man-Made Fibers-Science and Technology, vol. II, New York, 1968, p. 81.
496. Moncriff, R. W. Man-Made Fibers, London, National Trade Press, 1959, p. 56.
497. * * * Man-Made Textiles, 32/375, 1955, p. 63.
498. Koslov, P. V. ş.a. Vîsokomolekul, Soedin, 6, 1965, p. 1964.
499. Sprague, B. S. Textile Res. J. 30/9, 1960, p. 697.
500. Rogovin, Z. A. ş.a. Him Volokna, 4, 1959, p. 27.
501. Rogovin, Z. A. ş.a. Him Volokna, 4, 1959, p. 48.
502. Baibakova, Z. A. ş.a. Him Volokna, 6, 1961, p. 46.
503. Takagi Takeo ş.a. Mod. Textiles Mag. 41/4, 1960, p. 49.
504. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, 5—6, 1964, p. 183.
505. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, 7, 1964, p. 228.
506. Calistru, E. Bul. Inst. Polit. Iaşi, seria nouă, tom XI/XV, 1965, p. 199.
507. Calistru, E. Bul. inf. Lab. Coloristic, Bucureşti, 9, 1967, p. 3.
508. Tesi, A. F. Mod. Textiles Mag., 35, 1954, p. 72.
509. * * * Mod. Textiles Mag., 35, 1954, p. 36.
510. * * * Chemiefasern, 6, 1963, p. 409.
511. Virnik, A. D. ş.a. Him. Volokna, 1, 1963, p. 47.
512. Cotea, d. M. ş.a. J. Polymer Sci., 20, 1956, p. 155.
513. Mihailov, M. V. ş.a. Him. Volokna, 3, 1959, p. 18.
514. Einsele, U. Melliand Textilber., 42, 1961, p. 427.
515. Galbraikhr, L. S. Jur. fis. kim. 35/8, 1962, p. 182.
516. * * * Brevet S.U.A. 2 967 086 (1961).
517. Laughlin, K. C. Man-Made Fibers Science and Technologhy, vol. II. London, Intersci. Publish. 1967, p. 103—119.
518. * * * Ind. Eng. Chem., 53, 1961, p. 563.
519. * * * Tappi, 44, 1961, p. 569.
520. Hathaway, J. L. J. Polymer Sci., 51, 1961, p. 11.
521. * * * Textile Res. J., 33, 1963, p. 754.
522. * * * Brevet francez, 1 375 042 (1963).
523. * * * Textile Res. J., 33, 1963, p. 784, 794.
524. Conrad, C. ş.a. Textile Res. J., 35, 1965, p. 184, 185.
525. Manley, D. Fiber Soc. Meeting, October 1965 ; Nature 204, 1964, p. 1155.
526. Mark, H. F. ş.a. Man-Made Fibers Science and Technology, vol. II. New York, Intersc. Publish. 1968, p. 1.
527. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, VII, 1, 1959, p. 46 ; Rev. Celuloză şi hîrtie, IX, 9, 1960, p. 283.
528. Calistru, E. ş.a. Rev. Celuloză şi hîrtie, 13, 11—12, 1964, p. 400.
529. Ullmanns, K. Encyclopedia, vol. 11, p. 270.
530. Mark, H. ş.a. Man-Made Fibers Science and Technology, vol. II. New York, Intersci. Publosh. 1968, p. 209.
531. Neniţescu, C. D. Tratat de chimie organică elementară, Bucureşti, Editura Tehnică, 1956, p. 127.
532. Simionescu, Cr. ş.a. St. Cerc. St. II, 3—4, 1951, p. 227.
533. Simionescu, Cr. ş.a. Rev. Celuloză şi hîrtie, 1, 1955, p. 7.
534. Simionescu, Cr. ş.a. St. Cerc. St. vol. I, fasc. 2, 1960, p. 105.
535. Loiseleur, J. ş.a. Chimie industrie, vol. 28, 3, 1932, p. 538.
536. Simionescu, Cr. şi Calistru, E. St. Cerc. St., vol. 3, fasc. 1, 2, 1952, p. 162.
537. * * * Belgian Plastica, 28, 1972, p. 19, 24.

538. Bertoli Pic. L'industrie Textile, 962, 1967, p. 721.
539. Bailey, J. E. ş.a. Chemistry in Bretain, 6, 11, 1970, p. 484.
540. Frehsen, Horst, Melliand Textilberichte, 52, 1, 1971, p. 3.
541. * * * Hautes Polymeres, 21, mai 1970, p. 13.
542. Kanichiro, Obota. Chemical Economy Engineering, aug., 1970, p. 37.
543. Sumia, O. Chemical Economy Engineering, aug. 1970, p. 213.
544. Tengler-Szczepan. Chemik, 9, 1971, p. 334.
545. Janta, S. La papeterie, 1, 1966, p. 28.
546. Schmidt, S. Rev. Celuloză şi hîrtie, 3, vol. 21, 1972, p. 174.
547. Schmidt, S. Wochenblatt für Papierfabrikation 23/24, 1971, p. 1019.
548. Semenova, L. A. ş.a. Textil Prom., 2, 1966, p. 49.
549. * * * Frankfurter Allgemeine-Zeitung, Sommer 1971.
550. Mark, H. ş.a. Encyclopedie of Polymer Science and Technologie, vol. VI, New York, Interscience Publish., 1967, p. 505.
551. Calistru, E. Rev. Celuloză şi hîrtie, 5, 1973, p. 198.
552. Renaud, L. ş.a. Paper Trade Journal, 42, 1970, p. 49.

Partea a III-a

CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA FIBRELOR SINTETICE

XXV. Aspecte generale

XXV.1. Istoric

Astăzi fibrele sintetice joacă un rol tot mai important în cele trei mari sectoare de utilizare a lor : îmbrăcăminte, utilizări casnice și cele industriale [1].

Este cunoscut faptul că plecînd de la cercetările lui Hermann Staudinger, W. H. Carothers și colaboratorii, s-a descoperit în 1938 *naylonul*, noua mătase de origine chimică. Doctorul Paul Schlack descoperă posibilitatea de a polimeriza caprolactama și de a obține astfel poliamida 6. În 1954, cînd a avut loc primul Congres mondial pentru fibre chimice, la Paris, s-au comercializat pe plan mondial 150 000 tone de fire și fibre poliamidice. În această perioadă fabricația industrială a fibrelor acrilice și poliesterice era aproape la primii ei pași.

În 1962, data celui de al doilea Congres internațional pentru fibre chimice de la Londra, procentul de fibre textile era de 19%. Din producția totală de fibre, care se ridica în acel timp la 2 661 578 tone reveneau : 63 700 t pentru fibre sintetice ; 442 000 t pentru fibre artificiale.

În anul 1971, data celui de al treilea Congres internațional pentru fibre chimice de la München, s-au estimat în perspective apropiate (anul 1980) și îndepărtate, (anul 2000) liniile generale ale dezvoltării fibrelor chimice, atît în domeniul producției și sortimentului, cît și a pieții propriu-zise, așa cum rezultă din materialele comunicate la acel congres [1].

Observăm că, pînă în prezent, realitatea a depășit întotdeauna previziunile făcute în domeniul economiei mondiale a fibrelor. Astfel, acum șase ani, se estima că capacitatea de producție a fibrelor sintetice pe plan mondial va atinge în 1970, 4,6 mil t, în timp ce producția efectivă a depășit această cifră, astfel : 4,6 mil t fibre poliesterice ; 4,1 mil t fibre poliamidice ; 2,3 mil t fibre acrilice și 1,0 mil t alte fibre sintetice (polipropilenă, policlorură de vinil și altele).

Totodată se semnalează o tendință generală de modificare a proprietăților caracteristice ale fibrelor. Spre deosebire de fibrele din „prima generație“ bazate mai mult pe homopolimeri, sînt în avînt fibrele de

„a doua generaţie“ (fibre modificate, copolimerizate, multicomponente etc.). Se prevede modificarea şi îmbunătăţirea proprietăţilor fibrelor faţă de fibrele standard din anii precedenţi.

XXV.2. Tendinţe de dezvoltare

Producţia de fibre sintetice este în permanentă dezvoltare, ritmul de creştere fiind rapid. Astfel, în timp ce în intervalul 1965—1969 producţia fibrelor de bumbac a stagnat, iar a fibrelor de celuloză regenerată şi acetat a crescut numai de la 3,4 la 3,6 mil t, producţia fibrelor poliamidice a crescut de la 1 la 1,8 mil t, a fibrelor poliesterice de la 0,5 la 1,3 mil t, iar a fibrelor poliacrilonitrilice de la 0,4 la 0,8 mil t.

Pentru anul 1980 se prevăd pentru principalele fibre sintetice producţii de 4,1, 4,6 şi 2,3 mil t.

Este totuşi foarte greu de făcut previziuni exacte cu privire la tendinţele de dezvoltare ale fibrelor sintetice, datorită faptului că nu se publică informaţii tocmai cu privire la cele mai importante lucrări de cercetare. Astfel, într-o lucrare publicată în anul 1964 despre noile tipuri de fibre poliamidice, din şapte tipuri descrise, nici una din fibre nu a intrat în producţie industrială pînă în anul 1971. În schimb nu s-au dat în lucrare nici un fel de informaţii despre două fibre poliamidice, care în prezent se produc industrial, şi anume Nomex (pe bază de poli-*m*-fenilendiaminizoftalimidă) şi Quiana (obţinută prin policondensarea acidului sebacic cu 4,4-diaminociclohexilmetan).

Dacă se exclud din categoria fibrelor noi, fibrele obţinute prin modificarea celor existente sau prin copolimerizare, fibre noi produse industrial în ultimul deceniu, pot fi considerate numai fibrele olefinice, poliuretanice şi fibrele anorganice, în special cele de carbon.

XXV.3. Fizica polimerilor, element de bază pentru obţinerea de fibre cu proprietăţi îmbunătăţite

Pe baza energiei legăturilor intermoleculare, ar fi de aşteptat ca rezistenţele mecanice ale fibrelor sintetice să fie mult superioare celor reale. Valoarea redusă a sarcinii de rupere, comparativ cu valoarea teoretică, se datoreşte imperfecţiunilor şi gradului de orientare insuficient al edificiului macromolecular. Un exemplu convingător sînt filamentele de carbon obţinute prin piroliza diferitelor fibre organice. Metoda a fost cunoscută de mult timp, însă fibrele nu au căpătat importanţă practică decît după ce în ultimul timp, piroliza s-a executat pe fibre în stare întinsă, astfel încît să rezulte fibre bine orientate şi care se caracterizează prin sarcini de rupere foarte ridicate.

Se admite că se vor putea realiza fibre cu rezistență deosebit de îmbunătățită prin creșterea gradului de orientare și obținerea unor structuri cu grad de împachetare mai mare. Totuși, fenomenele sînt mult mai complicate decît în aparență, cum rezultă la tratarea termică în stare netensionată a filamentelor termoplastice poliamidice și poliesterice.

Contracția în lungime nu se compensează prin mărirea secțiunii transversale și în consecință greutatea specifică și gradul de împachetare cresc, ceea ce se confirmă röentghenografic, prin creșterea corespunzătoare a gradului de orientare. Contrar așteptărilor, nu numai că sarcina de rupere nu crește, ci dimpotrivă se micșorează. Pentru explicarea fenomenului, se exclude posibilitatea oxidării catenelor macromoleculare și trebuie să se ia în considerație plierea lanțurilor macromoleculare în timpul tratamentelor termice, care poate fi urmărită prin microscopie electronică.

Prin obținerea unui grad de orientare cît mai ridicat, rezultă fibre cu contracție redusă și rezistențe mecanice mari, cum este cazul iutei, comparativ cu bumbacul și a fibrelor polinozice comparativ cu celofibrele clasice.

Fibre cu grad de orientare îmbunătățit se obțin nu numai prin metode fizice, ci prin anumite tratamente, ca de exemplu procedeul Coats care se aplică industrial și se referă la tratarea țesăturilor de bumbac cu amoniac lichid.

Un alt factor care influențează proprietățile fibrelor este repartizarea masei moleculare pentru un anumit polimer. Informațiile în acest domeniu sînt numai parțiale și din punct de vedere practic, în stadiul actual al tehnologiei, nu se poate trece la o fracționare economică a polimerilor în funcție de gradul de polimerizare, în scopul îmbunătățirii caracteristicilor fibrelor, pe baza realizării unor structuri mai uniforme.

XXV.4. Procedee tehnologice noi

Procedeele de filare, umed, uscat și din topitură, ultimul fiind cel mai favorabil, dacă bineînțeles natura polimerului permite folosirea sa, nu se aplică la toți polimerii. Printre metodele noi se citează procedeul prin despicare, procedeul din emulsie ca la fibrele de teflon, sau procedeul prin piroliza fibrelor organice.

Fibre relativ noi sînt fibrele bicomponente și fibrele din amestecuri de polimeri. Neuniformitatea se manifestă fie prin structuri adiacente (de exemplu Cantrece și Orlon-Sayelle) ca la fibrele de lînă, fie prin structuri de miez și înveliș.

Amestecuri de polimeri, în special poliamide și poliesteri se utilizează în special pentru corduri, dar și pentru fibrele polipropilenice cu afinitate pentru coloranți. La aceste amestecuri, criteriul de compatibilitate

joacă un rol important. Pentru anumite scopuri (afinitate pentru coloranţi) pare mai avantajos de a folosi amestecurile de polimeri compatibile, în timp ce proprietăţile mecano-textile ale fibrelor din amestecuri de polimeri necompatibili sînt adesea mai bune decît era de aşteptat. Fibra Souroe din amestec de 30% poliester şi 70% poliamidă 6 are un caracter mătăsos foarte apropiat de al mătăsii naturale. În acest caz avem de a face cu doi polimeri necompatibili, cu structura microeterogenă.

Un amestec de polimeri de tip nou îl reprezintă fibra Anim. Spre deosebire de fibrele cu proprietăţi de elastomeri care sînt copolimeri bloc, la fibrele Anim 8 avem de a face cu un amestec de doi copolimeri. Unul conţine 70% acrilonitril, 20% acrilat de etil şi 10% metilacrilamidă, iar celălalt cu caracter de cauciuc, 70% acrilat de etil, 20% acrilonitril şi 10% metilacrilamidă.

Principalele probleme asupra cărora se concentrează atenţia cercetătorilor rezultă şi din studiul brevetelor de specialitate. Din 280 brevete din anul 1970, 41 se referă la fabricarea fibrelor bicomponente, 188 la modificarea afinităţii faţă de coloranţi şi 51 la modificarea altor proprietăţi ale fibrelor. Din cele 188 brevete, 78 se referă la fibrele polipropilenice, 62 brevete se ocupă cu vopsirea în masă şi 9 cu tratamente ulterioare [2].

În ceea ce priveşte modificarea caracteristicilor fibrelor, cea mai mare parte se ocupă cu reducerea tendinţei de ardere, în special a fibrelor celulozice şi poliacrilonitrilice şi micşorarea tendinţei de încărcare cu electricitate statică. Nu există o relaţie liniară simplă între încărcarea cu electricitate statică şi capacitatea de absorbţie a apei de către fibre, aşa cum se afirmă frecvent. Un rol important îl joacă şi configuraţia macromoleculei în legătură cu gradul de orientare şi organizare structurală.

XXV.5. Fibre sintetice speciale : profilate şi goale în interior

Una din realizările mai importante din ultima perioadă în producţia de fibre sintetice constă în obţinerea de fibre profilate sau fibre goale în interior, aceasta în special la fibrele poliamidice şi poliesterice [3].

Fibrele goale în interior au o serie de avantaje, şi anume :

— creşte într-o măsură însemnată volumul firelor respective ;

— se îmbunătăţesc proprietăţile termoizolante ale fibrelor ;

— se îmbunătăţeşte stabilitatea dimensională ;

— se realizează fibre cu un grad de încreţire îmbunătăţit şi mai stabil.

Toate acestea au ca efect o reducere a greutăţii produselor din aceste fibre, ceea ce permite realizarea unei economii de materie primă, care într-o serie de cazuri ajunge pînă la 40%. Rezistenţa la purtare a produselor respective a crescut cu peste 20%, concomitent cu o îmbunătă-

ţire apreciabilă a aspectului exterior. În prezent are loc o lărgire permanentă a domeniului de utilizare a firelor goale în interior.

În ceea ce priveşte obţinerea de fire profilate, la început au fost realizate fibre cu secţiune sub formă de stea, cu un număr diferit de colţuri. Practic se pot obţine fire cu orice profil dorit. Fibrele cu profil special se realizează cu ajutorul unor filiere cu duze de construcţie specială, cît şi cu ajutorul unor tehnologii speciale [4].

La producerea fibrelor goale în interior şi cu profile speciale s-a mers pe două căi : crearea unor porţiuni goale în interiorul fibrei, pînă la patru canale goale şi stabilirea unui raport optim între substanţa fibroasă şi partea goală.

S-au creat fibre cu cele mai diverse profile şi bineînţeles că s-a pus problema ce tip de profil este cel mai indicat pentru utilizarea pe scară industrială. După o serie de lucrări efectuate pe scară largă, inclusiv probe de purtare, au fost alese patru profile : trilobal, stea cu cinci colţuri, stea cu 10 colţuri şi o fibră goală în interior.

Fiecare din aceste tipuri speciale îşi au specificul lor, care condiţionează destinaţia fibrei şi caracterizează produsele finite realizate din acestea [5].

XXV.5.1. *Fibre cu secţiune trilobală*

Fibrele poliamidice cu secţiune trilobală cît şi produsele finite realizate din acestea au un luciu specific, care în general aminteşte de luciul briliantelor.

Acest efect nou, bazat pe refracţia luminii pe suprafaţa plană nu dispare nici după spălări repetate. Ciorapii pentru femei au un aspect auriu. Puloverele, jachetele, lenjerie de corp şi lenjerie de noapte, mănuşile şi ciorapii, covoarele etc. sînt articole care încep să fie produse pe scară largă din fibre cu acest profil. Gama articolelor respective este în permanentă creştere.

De asemenea se realizează produse interesante prelucrînd fibre poliamidice cu secţiune trilobală în amestec cu fibre poliamidice cu secţiune circulară. Aceste fire se utilizează în urzeli pentru costume bărbăteşti, ceea ce permite obţinerea unor ţesături cu tuşeu deosebit, cu o stabilitate ridicată a formei şi o mai bună penetrabilitate la aer. Trebuie subliniat faptul că în ultimul timp s-au bucurat de un succes deosebit covoarele realizate din fire profilate cu secţiune trilobală [6]. În cazul utilizării firelor de aceeaşi fineţe, este mai greu de îndoit un fir cu profil trilobat decît un fir cu profil circular. De aceea, deformarea covorului, datorită presiunii exercitată pe aceasta este mai redusă atunci cînd se folosesc fire poliamidice cu profil trilobal. De asemenea şi aspectul covorului este deosebit de reuşit. Murdărirea vizibilă a covoarelor realizate din fir cu

profil trilobal este mult mai redusă decît murdărirea cu aceeaşi cantitate de impurităţi la firele cu fir circular [7]. Cauzele acestui fenomen încă nu sînt clarificate.

XXV.5.2. *Fibre cu secţiune în formă de stea cu cinci colţuri*

Fibrele cu secţiune în formă de stea cu cinci colţuri se produc atît cu porţiuni goale în interior cît şi sub formă de fibre pline. Fibrele profilate poliamidice cu secţiune în formă de stea cu cinci colţuri fără porţiuni goale în interior, au deocamdată un domeniu relativ limitat de utilizare. Aceste fibre se utilizează pentru producerea unor articole care trebuie să fie rezistente la purtare, fără să necesite proprietăţi deosebite de termoizolare şi tuşeu plin lînos. Acest tip de fibre este în special indicat pentru producerea ţesăturilor destinate pentru îmbrăcămintea de lucru. Probele practice de purtare, efectuate la ţesături tip diagonal din fire poliamidice cu secţiunea circulară şi fire profilate cu secţiunea amintită mai sus au demonstrat faptul că la cele cu secţiunea profilată nu a apărut fenomenul de piling, pe cînd la cele cu secţiune circulară pilingul a apărut după numai două săptămîni.

Printre alte domenii de utilizare a fibrelor profilate cu secţiune de stea în cinci colţuri sînt : gabardina, poplinuri şi diferite ţesături destinate impermeabilizării. Adăugarea unor astfel de tipuri de fibre în amestec îmbunătăţeşte penetrabilitatea la aer a produselor, cît şi rezistenţa la uzură, influenţînd în mod favorabil şi aspectul exterior.

Ţesăturile realizate din fire filamentare de acest tip, seamănă într-o anumită măsură cu ţesăturile din mătasea naturală. Spre deosebire de tuşeul neted, alunecos al ţesăturilor din fire poliamidice şi poliesterice cu secţiune circulară, cele realizate din fire profilate cu secţiunea de stea cu cinci colţuri au un caracter mai creponat şi un tuşeu mult mai plăcut. De asemenea, creşte rezistenţa la deplasare a firelor, ceea ce îmbunătăţeşte calitatea produselor.

XXV.5.3. *Fibre profilate cu secţiune de stea cu zece colţuri*

Firul monofilamentar profilat cu secţiunea de stea în 10 colţuri este destinat producerii ciorapilor pentru femei.

Produsele realizate din aceste fire prezintă proprietăţi mult îmbunătăţite în ceea ce priveşte purtarea [4]. De exemplu, o probă de purtare comparativă, făcută din fire poliamidice profilate a arătat că după o purtare de 15 zile, calitatea ciorapilor din fire profilate cu secţiunea menţionată mai sus s-a redus cu circa 60%, pe cînd ciorapii din fire cu secţiunea circulară s-au distrus complet.

XXV.5.4. *Fibre goale în interior*

Fibrele profilate goale în interior, poliamidice și poliesterice, se deosebesc din punct de vedere al caracteristicilor de fibrele obișnuite poliamidice poliesterice. Aceste fibre se utilizează atît sub formă de fire filamentare, cît și fire tăiate.

Utilizarea firelor monofilamentare goale în interior, încă nu a dat rezultatele scontate la ciorapii pentru femei, cu toate că durata de purtare a ciorapilor s-a dublat de la 30 la 60 zile. Ciorapii nu au corespuns la purtare din punct de vedere fiziologic. Tușeul a fost destul de rigid, ceea ce a creat un efect neplăcut. Folosind firele monofilamentare profilate și goale în interior, nu se mai observă această deficiență. Ciorapii au același tușeu moale, plăcut, asemănător ciorapilor din fire cu secțiune circulară. Datorită părții goale în interior, se îmbunătățesc proprietățile termoizolante. Durata de purtare a ciorapilor din fire multifilamentare goale în interior, se dublează.

Utilizarea firelor multifilamentare profilate goale în interior la tricoturi urzite prezintă o serie de avantaje. În funcție de cerințele consumatorilor, transparența tricotului se reduce, luciul este discret, iar tușeul moale, plăcut și plin. De exemplu, tricoturile tip charmeuse din fire poliamidice profilate cu finețea de 30 den (3,3 tex) prezintă următoarele avantaje : transparență redusă, voluminozitate mai mică, proprietăți termoizolante îmbunătățite, tușeu și luciu mult mai plăcut (luciul asemănător mătăsii naturale). În ceea ce privește transparența tricoturilor, care la o serie de produse nu este dorită, ea este îmbunătățită cu 45—50% la produsele realizate din fire filamentare profilate goale în interior.

Se știe că firele poliamidice cu secțiune circulară pot fi transformate în fire voluminoase. Pentru această operație este necesar un consum mare de muncă și cheltuieli ridicate. Utilizînd firele profilate goale în interior, pot fi obținute aceleași rezultate, iar în anumite cazuri chiar superioare. Este un fapt dovedit că firele profilate goale în interior au tendința pronunțată la ondulare și însăși partea goală a fibrei dă un efect de voluminozitate a fibrei și produsului respectiv.

Un rol deosebit de important prezintă tipul de fibră gol în interior la producția de fibre tăiate la lungimea bumbacului sau lînii. Pe lîngă faptul că fibra este mult mai elastică, ea este mult mai încrețită, ceea ce îmbunătățește filabilitatea fibrelor. Voluminozitatea palelor din fibre profilate goale în interior este de cîteva ori mai mare decît a palelor din fibre obișnuite.

Datorită acestor caracteristici îmbunătățite cît și a unei adezivități mărite, cu o eficiență favorabilă asupra desfășurării procesului de filare și asupra aspectului produselor, fibrele poliamidice pot găsi noi domenii de utilizare, care înainte nu erau accesibile acestora, datorită caracterului

„nelînos“ al fibrei și tendinței pronunțate de formare a pilingului. Posibilități largi se deschid în acest caz în special în filatura de lînă cardată. La producerea unor țesături cu rezistență mărită, care pe lîngă această însușire mențin un aspect și tușeu bun, precum și o serie de proprietăți fiziologice speciale, se adăugau în amestecuri un procent limitat de fibre sintetice poliamidice și anume în general doar 10—15%. În condițiile de utilizare a fibrelor profilate goale în interior, pot fi adăugate în amestec pînă la 40% fibre sintetice, ceea ce are ca efect o creștere a rezistenței țesăturilor cu cel puțin 20%. Concomitent cu aceasta, are loc și o reducere a greutății produselor și o îmbunătățire a penetrației aerului, fără reducerea însușirilor termoizolante, ci din contra în multe cazuri constatîndu-se chiar o îmbunătățire. Greutatea țesăturilor pentru paltoane și pardesie pentru femei și bărbați produse din amestecuri de 40% fibre poliamidice profilate goale în interior și 60% lînă se reduce cu 20%.

La producerea firelor cu fibre profilate goale în interior există posibilitatea creșterii fineții acestuia cu circa 45%. Acesta este un fapt important, deoarece permite realizarea țesăturilor mai ușoare, cu o bună rezistență. Țesăturile produse din 100% fibre profilate goale în interior au o capacitate termoizolantă cu cel puțin 15—20% mai bună decît cea a țesăturilor similare produse din fibre cu secțiune circulară. Probe de purtare comparativă efectuate cu costume și paltoane din amestecuri de fibre poliesterice profilate goale în interior și lînă (proporțiile de amestec 55/45% și 40/60%) au demonstrat, pe lîngă o reducere însemnată a greutății țesăturilor și evitarea aproape integrală a efectului piling.

Folosirea fibrelor profilate, atît poliamidice cît și poliesterice, se poate face pe scară destul de largă în țesătorie și tricotaje cu toate că aceasta mai este legată de o serie de deficiențe și greutăți.

În țesătorie s-au realizat în ultimul timp articole din fibre profilate poliesterice, în special rochii, pardesie ușoare, produse decorative, cravate, iar fibrele profilate poliamidice și-au găsit un domeniu mai larg de aplicabilitate în sectorul lenjeriei de corp.

Întrucît firele profilate se realizează obișnuit la o finețe ridicată, numărul de defecte în tricot este mai mare decît cel uzual [8]. Alte probleme legate de tricotare nu apar în mod obișnuit în special cînd se acordă o atenție deosebită urzirii. Locul unde se produc obișnuit ruperile de fire sînt marginile sulurilor de urzeală. Uniformitatea vopsirii produselor finite nu este chiar la fel de bună ca la cele din fire circulare. Aceasta se datorește unor aspecte optice și parțial condițiilor de filare.

Cu toate că firele filamentare cu secțiune circulară și-au asigurat pentru moment o poziție dominantă sub formă de fire texturate pentru îmbrăcăminte exterioară, ciorapi, șosete, ciorapi-chiloți, firele profilate au început să pătrundă tot mai mult în acest sector (îmbrăcăminte exterioară produsă pe mașini coton, mașini de tricotat plane și mașini de tricotat circulare cu maioze). A reieșit totuși că folosirea firelor speciale

profilate în locul celor texturate prezintă o serie de dificultăţi. Defectele firelor profilate apar mult mai mult în evidenţă în produsul finit, decît la cele din fire texturate obişnuite.

Domeniul realizării firelor profilate, de diferite tipuri şi profile, inclusiv cele goale în interior, este în plină dezvoltare şi în viitorul apropiat fără îndoială că vor apare îmbunătăţiri substanţiale în acest domeniu, care vor permite lărgirea gamei lor de utilizare.

XXV.6. Clasificarea fibrelor sintetice

Ca şi ceilalţi polimeri, întîlnim şi în domeniul fibrelor sintetice mai multe criterii de clasificare, din care se reţin cele mai des întîlnite [9] şi anume :

— clasificarea chimică ;

— clasificarea practică.

XXV.6.1. *Clasificarea chimică*

Aceasta are la bază principiul diferenţierii fibrelor după structura lor chimică. După acest criteriu, fibrele sintetice se împart în două clase :

— fibrele sintetice heterocatenare ;

— fibrele sintetice carbocatenare.

Fibrele heterocatenare se caracterizează prin aceea că în afara atomilor de carbon, în lanţul macromolecular al polimerului, se găsesc şi atomi ai altor elemente, ca de exemplu : azot, oxigen, sulf etc. Ele se obţin, în general, prin reacţii de policondensare sau reacţii de transformare a ciclurilor în polimeri liniari. În această categorie intră fibrele poliamidice, poliuretanice şi poliesterice care se filează în general din topitură.

Fibrele carbocatenare sînt acelea a căror catenă sau al căror lanţ principal al macromoleculei polimerului conţine numai legături carbon-carbon. În această clasă intră fibrele polivinilice, poliacrilonitrilice, poliolefinice etc. a căror polimeri se obţin prin reacţii de polimerizare în lanţ — polimerizare radicalică sau ionică — şi se filează în special din soluţie.

Tot o clasificare chimică poate fi considerată şi împărţirea fibrelor sintetice ţinînd seama de tipul de reacţii în urma cărora se formează :

— fibre sintetice de polimerizare ;

— fibre sintetice de policondensare ;

— fibre sintetice de poliadiţie.

XXV.6.2. *Clasificarea practică*

Aceasta se face pe baza proprietăţilor pe care le posedă fibrele sintetice. Astfel, după cercetătorii germani deosebim :

— fibre sintetice termoplastice care se caracterizează prin rezistenţă mare la frecare şi număr de duble îndoituri ridicat (fibre poliamidice şi poliuretanice) ;

— fibre sintetice termoplastice cu rezistenţă superioară la acţiunea luminii şi a agenţilor atmosferici, fibrele poliacrilonitrilice.

După alţi autori există o clasificare tehnică, care este întocmită după principiul asemănării cu fibrele naturale, şi anume :

— fibre asemănătoare cu mătasea naturală, firele poliamidice ;

— fibre asemănătoare cu lîna, fibrele poliacrilonitrilice şi poliesterice ;

— fibre asemănătoare cu bumbacul, cum sînt fibrele obţinute din polialcoolvinil şi cele din copolimeri. Trebuie de reţinut că sub eticheta de fibre sintetice se cuprind un număr mare de denumiri comerciale.

În raport cu cerinţele se poate modifica aspectul, netezimea, ondulaţia, luciul, fineţea, lungimea, rezistenţa, alungirea, elasticitatea, greutatea specifică, umflarea, conductibilitatea termică, afinitatea faţă de coloranţi etc.

În afară de mijloacele chimice şi mecanice de îmbunătăţire, unele proprietăţi se ameliorează prin asocierea fibrelor sintetice, în anumite proporţii — în cursul prelucrării textile — cu fibre naturale şi artificiale, care posedă tocmai acele calităţi care lipsesc anumitor fibre sintetice.

XXVI. Fibre sintetice heterocatenare

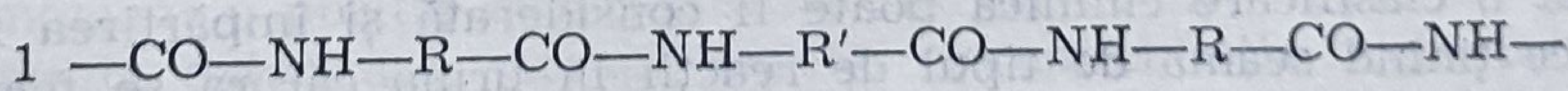
XXVI.1. **Fibrele poliamidice**

Poliamidele [10] sînt substanţe macromoleculare ce conţin în lanţul principal o alternanţă de grupe funcţionale amidice între radicali organici $R=(CH_2)_n$

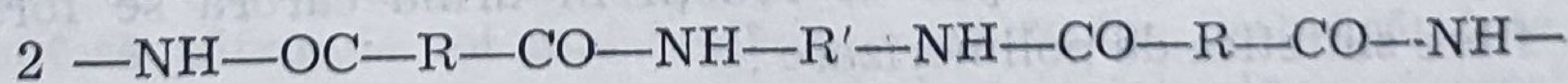


$$-[-CO-NH-R-]_n$$

Pentru firele sintetice sînt necesare poliamide liniare neramificate, care sînt şi cele mai importante, la care deosebim două tipuri structurale, şi anume :



1 —CO—NH—R—CO—NH—R′—CO—NH—R—CO—NH—



2 —NH—OC—R—CO—NH—R′—NH—CO—R—CO—NH—

La primul tip, radicalul CH_2 este cuprins între grupa —CO—, pe de o parte şi grupa —NH— pe de altă parte, în vreme ce la cel de al

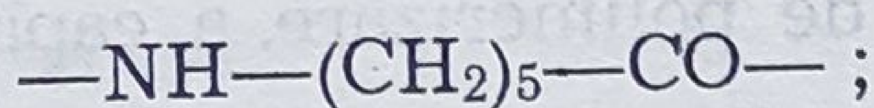
doilea, radicalul este cuprins între două grupe identice, fie —CO—, fie —NH—.

Aceste două tipuri structurale de poliamide corespund celor două tipuri de sinteză, provenind din autopolicondensarea ε-aminoacizilor sau prin policondensarea între diacizi și diamine.

În general, denumirea de poliamidă este sinonimă cu aceea de naylon — denumire care a fost dată primei poliamide industrializate în S.U.A., obținută din acid adipic și hexametilendiamină, care nu mai este marcă de fabricație, ci s-a generalizat [11].

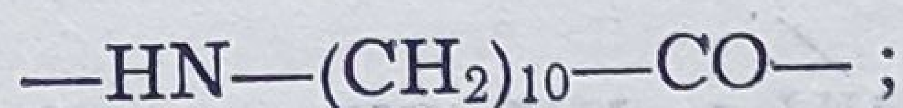
Literatura utilizează o nomenclatură sistematică, foarte comodă pentru prescurtări, aceea potrivit căreia poliamida este caracterizată printr-o cifră indicatoare a numărului de atomi de carbon ai aminoacidului sau prin două cifre indicatoare ale numărului de atomi de carbon ai diaminei și ai diacidului. Astfel întîlnim :

Poliamida 6 (naylon 6) = poliamida acidului ε-aminocapronic :



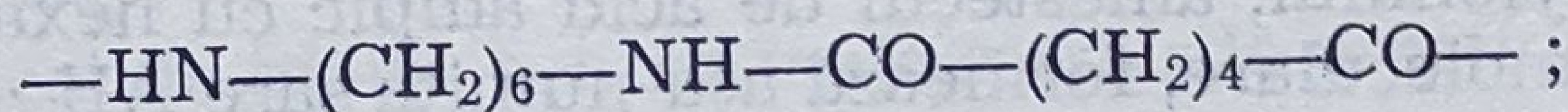
$$—NH—(CH_2)_5—CO— ;$$

Poliamida 11 (naylon 11) = poliamida acidului ε-aminoundecanoic :



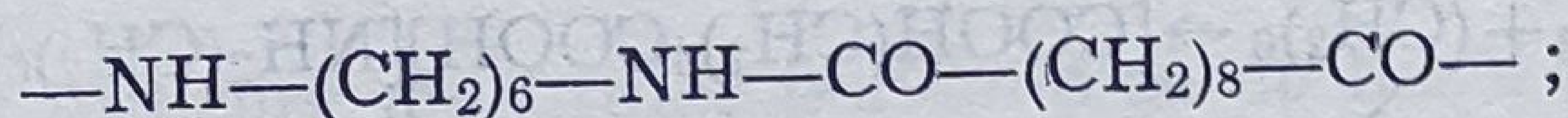
$$—HN—(CH_2)_{10}—CO— ;$$

Poliamida 6,6 (naylon 6,6) = poliamida hexametilendiaminei cu acidul adipic :



$$—HN—(CH_2)_6—NH—CO—(CH_2)_4—CO— ;$$

Poliamida 6,10 (naylon 6,10) = poliamida hexametilendiaminei cu acidul sebacic :



$$—NH—(CH_2)_6—NH—CO—(CH_2)_8—CO— ;$$

Această nomenclatură se aplică și copoliamidelor, în plus la acestea se indică în paranteză și proporția componentului. De exemplu, poliamida 6,6/6 (60 : 40), copoliamida naylonului 6,6 cu naylon 6 în proporție de 60 : 40.

Primele țări producătoare de fibre poliamidice pe scară industrială au fost S.U.A. (concernul Du Pont) și Germania (fostul concern I. G. Farbenindustrie).

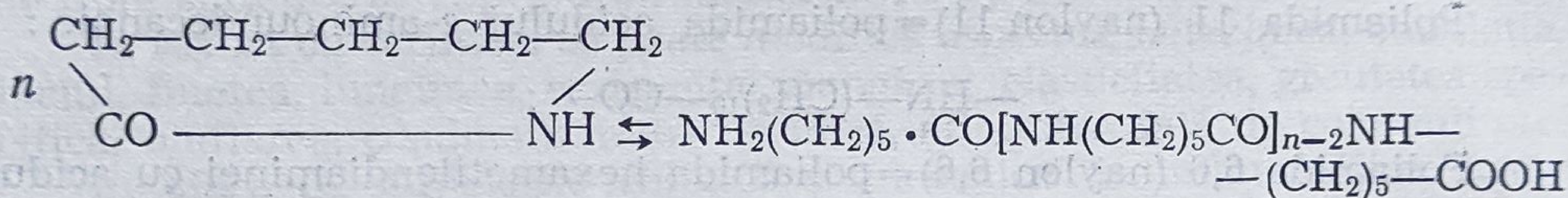
Du Pont fabrica în anul 1939 mătase poliamidică „naylon" în urma descoperirilor lui Carothers din anul 1935, prin policondensarea acidului adipic cu hexametilendiamină. În Germania, pe baza cercetărilor lui Schlak, încep la sfîrșitul anului 1939 lucrările preliminare pentru fabricarea mătăsii poliamidice din caprolactamă. Inițial, s-au obținut fire pentru perii „Perluran" și numai mici cantități de mătase [1940] perlon. În timpul celui de al doilea război mondial intră în funcțiune în 1943 prima instalație industrială pentru mătasea perlon la Leuna, apoi fabrica de la Schwartza. În 1945 producția încetează aproape complet, pentru ca la începutul anului 1946 să se treacă la producția normală. Apoi se

creează noi unităţi pentru fibre perlon la Wolfen şi Premnitz. În anii ce au urmat războiul s-au creat unităţi importante în U.R.S.S. (capronul), în R.S.C. (silonul), în R.P.U. (danulonul), în R.P.P. (steelonul), în Republica Socialistă România (relonul) etc.

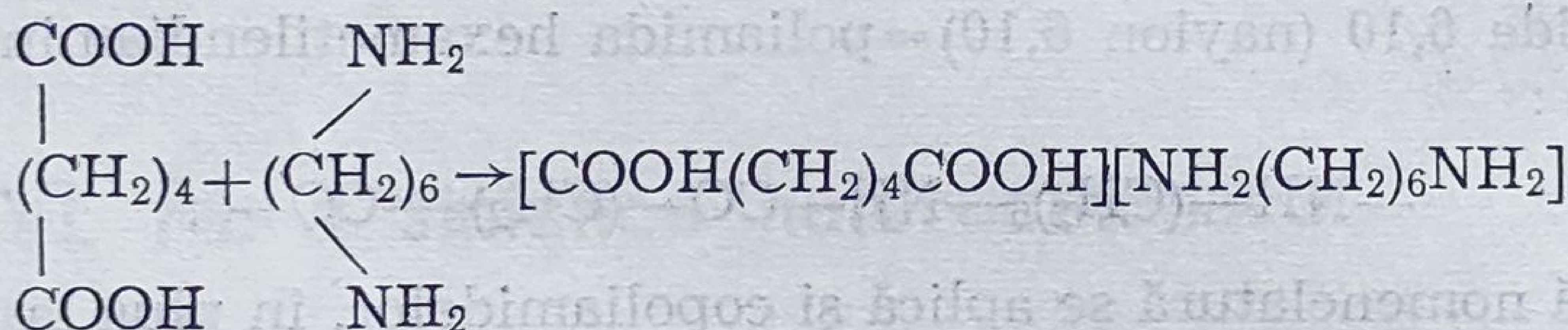
Producţia mondială de naylon, capron, perlon se dezvoltă cu paşi repezi. La noi în ţară, uzinele de la Săvineşti, judeţul Neamţ, produc fire şi fibre poliamidice relon obţinute prin polimerizarea ε-caprolactamei.

În general, cînd se urmăreşte obţinerea fibrelor tip relon sau a celor de policondensare [tip naylon] toate fazele intermediare ale procesului se realizează la uzinele chimice. Fabricile de fibre sintetice primesc de la uzina producătoare de monomer, lactama sau sarea AH (acid adipic plus hexametilendiamina) care se transformă în polimer în instalaţiile de polimerizare şi filare, în fire şi fibre poliamidice. În Republica Socialistă România, atît fabricarea monomerului cît şi polimerizarea şi filarea se fac la uzinele de la Săvineşti.

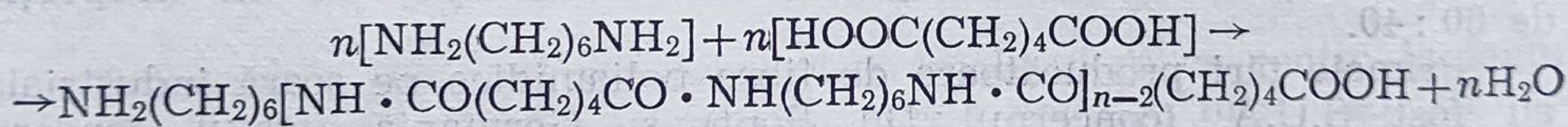
Schematic, procesul de polimerizare a caprolactamei poate fi reprezentat astfel :



În cazul naylonului, amestecul de acid adipic cu hexametilendiamina, în cantităţi echimoleculare, formează aşa-numita sare AH :



Procesul de policondensare a sării AH decurge după schema :



În cadrul producţiei industriale de fibre poliamidice două tipuri reprezintă baza producţiei şi anume poliamide 66 şi paliamide 6. Celelalte tipuri de poliamide se produc practic în cantităţi neînsemnate.

Astfel, în anul 1966 producţia repartizată pe tipuri a fost :
Poliamida 66 — 620 000 t — 52%;
Poliamida 6 — 565 000 t — 47,06%;
Alte tipuri de poliamide 5 000 t — 0,4%;
Total 1 190 000 t — 100%.

Afară de tipurile de bază, poliamida 6,6 (din acid adipic+hexametilendiamină) şi poliamida 6 (din caprolactamă) mai sînt cunoscute în producţie tipurile poliamida 6,10 (din acid sebacic+hexametilendiamină),

poliamida 11 (din acid aminondecanoic) și poliamida 12 (din polilaurinlactamă).

În faza de dezvoltare se află fibrele :

— MXDA (din poliamida aromatică), naylon 2 (din betalactam), naylon 4 (din pirolidonă), naylon 8 (din metoxilpoliamidă 6.6) etc.

În fază de laborator se găsesc în cercetare și perfecționare fibrele naylon 28, 46, 56, 69, 76, 91, 96 și 106.

Pe scară ceva mai largă se fabrică naylon 11 și 12 și firul N 44 pentru anvelope, produse de Du Pont [7].

Proprietățile fizice ale poliamidelor care prezintă importanță pentru consumatori sînt următoarele :

— sarcină la rupere ridicată, legată de o alungire la rupere ridicată, care are ca urmare o acumulare importantă de energie înainte de efectuarea ruperii ;

— rezistență mare la frecare ;

— proprietăți elastice bune și anume un grad de elasticitate și o viteză de revenire după deformare foarte bună, în special după deformări de natură redusă ;

— capacitatea ca într-o formă anumită, prin acțiunea temperaturii și umidității, să fie fixată, adică posibilitatea realizării unei foarte bune stabilități dimensionale ;

— punct ridicat de topire pentru toate scopurile practice ;

— rezistență deosebită la obosire ;

— contracție controlată fără modificări substanțiale ale celorlalte proprietăți fizice.

Domeniile de utilizare ale firelor poliamidice de bază, adică ale tipului 6 și 66 variază în timp și de la țară la țară, în funcție de condițiile locale specifice.

XXVI.2. Diferite întrebuințări ale poliamidelor

XXVI.2.1. *Fire poliamidice texturate*

Pe plan mondial, procentul cel mai ridicat de fire voluminoase se realizează din poliamide 66 [12]. Aceasta se datorește faptului că poliamida 66 are punctul de topire mai ridicat, putînd fi prelucrat cu ajutorul unor metode termice la temperaturi mai ridicate decît este posibil aceasta la poliamida 6. Aceasta are ca efect o mai bună desfășurare a procesului termic, cît și o fixare de calitate superioară. Modulul de elasticitate mai ridicat al poliamidei 66 permite realizarea unor ondulații (încrețituri) mai rigide ale fibrelor în comparație cu poliamida 6. Folosirea

poliamidei 66 prezintă o serie de avantaje în purtare. Între altele aceste fire se folosesc pentru ciorapi bărbăteşti, costume de baie şi ţesături supraelastice.

XXVI.2.2. *Tricoturi din urzeală*

Realizarea firelor poliamidice a transformat procedeul de tricotare din urzeală într-unul din procesele cele mai importante din domeniul textil. Datorită proprietăţilor fizice ale firelor poliamidice există posibilitatea realizării unor produse dese, uşoare şi cu o bună stabilitate dimensională. Rezistenţa mare şi alungirea ridicată la rupere, revenirea rapidă după deformări, cît şi uniformitatea deosebită a firelor filamentare, sînt condiţii de bază pentru tricotarea din urzeală. Datorită uniformităţii firelor, pot fi realizate urzeli mari, ceea ce permite desfăşurarea procesului de tricotare fără întrerupere timp îndelungat, cu randamente ridicate de lucru.

Tricotul, aşa cum se obţine la maşina de tricotat din urzeală, nu are stabilitatea dimensională a unui produs ţesut şi nici stabilitatea dimensională cerută de consumator datorită structurii sale. Termoplasticitatea poliamidelor permite eliminarea acestei dificultăţi. Prin folosirea adecvată a temperaturii şi umidităţii se realizează produse cu excelentă stabilitate dimensională. Condiţiile de fixare la cald necesare pentru poliamidă 6 şi poliamidă 66 ies în evidenţă în acest produs. Fixarea produselor din poliamidă 6 se face de obicei la 190 °C. În acest caz, sînt necesare instalaţii care să asigure menţinerea constantă a unor temperaturi în cadrul unor variaţii de 2 °C. Limitele temperaturilor pentru poliamide 66 sînt mai mari. Fixarea se poate realiza la temperaturi cuprinse între 210 şi 230 °C. Fără un control strict pot fi obţinute produse corect fixate la temperaturi care se găsesc peste temperaturile de înmuiere a produselor din poliamidă 6.

XXVI.2.3. *Ciorapi pentru femei*

Ciorapii din fire poliamidice pentru femei sînt un produs foarte răspîndit, întrucît practic nu există un alt fir care să fie mai indicat în acest scop. Proprietăţile fizice ca : rezistenţa la alungire, revenirea rapidă după deformări, rezistenţa la frecare şi posibilitatea de fixare la cald asigură o situaţie preponderentă firelor poliamidice.

În acest domeniu s-au creat şi cîteva tipuri noi de fire voluminoase, ca de pildă firele tip Tendrele şi Cantrece. Firul Cantrece îşi pune în valoare încreţirea şi contracţia în timpul imprimării formei şi totodată permite realizarea unui cîmp de ochiuri uniforme atunci cînd ciorapul este îmbrăcat pe picior [12].

XXVI.2.4. *Noi fire experimentale poliamidice pentru bluze și rochii*

Produsele care pun cerințe deosebite sînt bluzele, rochiile pentru femei și lenjerie de corp, din fire filamentare fine. Cu toate că aceste produse prezintă avantaje însemnate în ceea ce privește lavabilitatea, neșifonabilitatea și durabilitatea, mai sînt încă o serie de probleme nerezolvate în ceea ce privește confortul de purtare, tușeul, luciul, drapajul etc. care împiedică o și mai largă pătrundere a acestor produse pe piață.

XXVI.2.5. *Fire pentru tricotat manual*

Firele pentru tricotatul manual sînt un produs realizat din fibre poliamidice 66, specific anumitor țări și în special Angliei. Consumul acestor tipuri de fire a crescut într-o măsură însemnată în ultimii ani. Majoritatea acestor tipuri de fire se folosesc pentru îmbrăcăminte de copii mici. Produsele realizate din aceste fire asigură lavabilitate ușoară, uscare și călcare în bune condiții. Firul este moale, ceea ce asigură o tricotare manuală ușoară și plăcută. Datorită ondulațiilor este suficient de voluminos pentru a acumula aer în scopuri de izolare. Își revine suficient de bine după deformări, pentru a menține forma inițială a produsului respectiv. Îmbrăcămintea pentru copii realizată din aceste fire își menține forma chiar după spălări repetate efectuate la mașina de spălat.

XXVI.2.6. *Fire pentru covoare*

În ultimul timp producția de covoare și în special a celor din fire sintetice a crescut mult. Aceasta se datorează mai ales proprietăților fibrelor poliamidice, ceea ce și explică faptul că ele se utilizează tot mai mult pentru acest articol de larg consum.

Amestecarea fibrelor poliamidice cu lînă, în scopul realizării de fire pentru covoare nu creează dificultăți. În funcție de necesitate pot fi utilizate fibre cu finețea, lungimea și numărul de încrețituri necesare. Utilizarea în amestec a 20% fibre poliamidice la fire textile pentru covoare, a devenit astăzi uzual pentru covoarele tip „Axminster“, cît și pentru alte tipuri de covoare de bună calitate. Acest adaos de 20% fibre poliamidice mărește durata de utilizare a covorului cu aproape de 3 ori în comparație cu cel din lînă 100%. Stabilitatea dimensională a fibrelor poliamidice, în special a fibrelor fixate, menține torsiunea și rigiditatea firului, ceea ce are ca urmare că ele își mențin forma inițială, asigurînd covorului un aspect mai bun, respectiv dîndu-i o perioadă mai îndelungată aspectul unui covor nou.

Concomitent cu utilizarea fibrelor poliamidice pentru covoare s-a dezvoltat mult şi producţia de covoare „tufting", procedeu care permite obţinerea unor covoare mai ieftine decît cele ţesute. Pentru acest procedeu de ţesere se realizează şi fire după sisteme de mare productivitate de filare, în general fire ieftine, ceea ce permite obţinerea acestui covor la un preţ redus faţă de alte tipuri de covoare.

Pentru producerea de covoare se utilizează în ultimul timp în cantităţi mari şi cu foarte bune rezultate fire poliamidice texturate. Se realizează atît din poliamidă 6, cît şi din poliamidă 66 [6, 11]. În cadrul acestor fire se utilizează fire polifilamentare între 1 000 şi 3 700 den. Pe piaţă au apărut o serie de fire texturate special elaborate pentru covoare, produse de diverse firme sub diferite denumiri comerciale : Nevoflor, Allyn, Cumuloft, BX_{21} majoritatea cu secţiune trilobală.

Chiar în decursul procesului de filare firele primesc un avantaj special care asigură o bună prelucrare a produsului respectiv. Totodată se asigură şi un tratament antistatic care previne încărcarea electrostatică a firelor atît în procesul de prelucrare cît şi în „purtare". Fibrele se realizează atît în culoare albă cît şi în culori care se vopsesc diferit cu diverşi coloranţi, ceea ce permite realizarea unor culori şi nuanţe plăcute şi variate.

XXVI.2.7. *Utilizarea firelor poliamidice în scopuri tehnice*

Majoritatea produselor tehnice sînt realizate din poliamide 66. Cele mai importante produse tehnice, în special în S.U.A. şi Anglia, sînt reţele cord pentru anvelope, curele de antrenare, curele trapezoidale, inserţii realizate pentru diverse alte scopuri, produse destinate industriei navale, diferite tipuri de odgoane [7]. Mai puţin important sînt plasele de pescuit, centurile de siguranţă pentru automobile, aţa de cusut şi filtrele care prezintă o pondere însemnată.

Utilizarea fibrelor poliamidice pentru reţele cord se face dintr-o serie de motive bine determinate [13, 14]. Rezistenţa mare a firelor, rezistenţa la şocuri şi la oboseală (foarte ridicate la firele poliamidice) permit ca o anvelopă cu reţea de poliamide să reacţioneze în mod corespunzător chiar şi la cele mai mari solicitări. Comportarea poliamidei 66 la temperaturi ridicate este în acest caz foarte importantă [12].

XXVI.2.8. *Utilizarea fibrelor sintetice din poliamidele 11 şi 12*

Proprietăţile sarcină-alungire cît şi elastice ale acestor poliamide sub formă de fir sînt greu de deosebit faţă de poliamida 66 şi poliamida 6 [12]. Deoarece punctele de topire se găsesc cu circa 70 °C sub cele ale poliamidei 66, ele pot fi mai greu utilizate pentru astfel de scopuri textile, care

necesită tratamente termice în producerea lor. O excepţie sînt acele procese unde este necesară topirea ca în unele cazuri la folosirea inserţiilor sau lipire de ţesătură.

Un avantaj pentru unele produse este capacitatea redusă de absorbţie a umidităţii, deoarece caracteristicile mecanice sînt practic aceleaşi, indiferent dacă produsul este uscat sau umed.

Produsele realizate din poliamidele 11 sau 12 se spală uşor şi se usucă repede. Ele pot fi folosite pentru majoritatea textilelor, însă se pretează în special pentru lenjerie pentru femei şi ciorapi bărbăteşti.

Tot aici mai trebuie arătat că în ultimul timp s-au produs poliamide stabile la temperaturi ridicate. Printre acestea se menţionează şi firul Nomex produs de Du Pont [12]. Acest fir are exact un punct ridicat de topire (400 °C), stabilitate termică excepţională la temperaturi mult mai ridicate ca poliamida 66 sau 6, rezistenţe la alungirea la rupere asemănătoare cu a poliamidei 66. Modulul de elasticitate care este de aproape patru ori mai ridicat ca al poliamidei 66 fac ca acestea să fie deosebit de utile produselor unde sînt necesare bune proprietăţi mecanice la temperaturi ridicate.

Printre domeniile de utilizare pot fi menţionate îmbrăcăminte specială pentru scopuri industriale sau militare, costume pentru piloţi, huse supuse la temperaturi mari, ţesături pentru filtrarea gazelor fierbinţi etc.

Dezvoltările de noi fire poliamidice continuă şi prin crearea de fire bicomponente cu noi caracteristici [10].

XXVI.3. Procesul tehnologic de obţinere a fibrelor sintetice poliamidice

Fazele principale a procesului tehnologic de obţinere a fibrelor chimice se pot concretiza astfel :

— preparaţia chimică — care în cazul fibrelor sintetice constă în sinteza monomerului şi obţinerea produsului macromolecular prin polimerizare sau policondensare ;

— filarea din topitură sau soluţii ;

— operaţii de finisaj chimic şi textil.

În ceea ce priveşte prima fază larg dezbătută în literatura română de specialitate [15, 16, 17] nu o vom trata în această lucrare deşi în cazul industriei noastre de fibre sintetice şi această etapă are loc în combinatul de fibre [9]. Vom reţine numai faptul că polimerizarea caprolactamei constituie o operaţie extrem de delicată, obţinerea unei fibre de calitate corespunzătoare fiind determinată de calitatea polimerului obţinut. Utilizări diferite ale polimerului (fire mătase, fire tehnice, fibre scurte în-

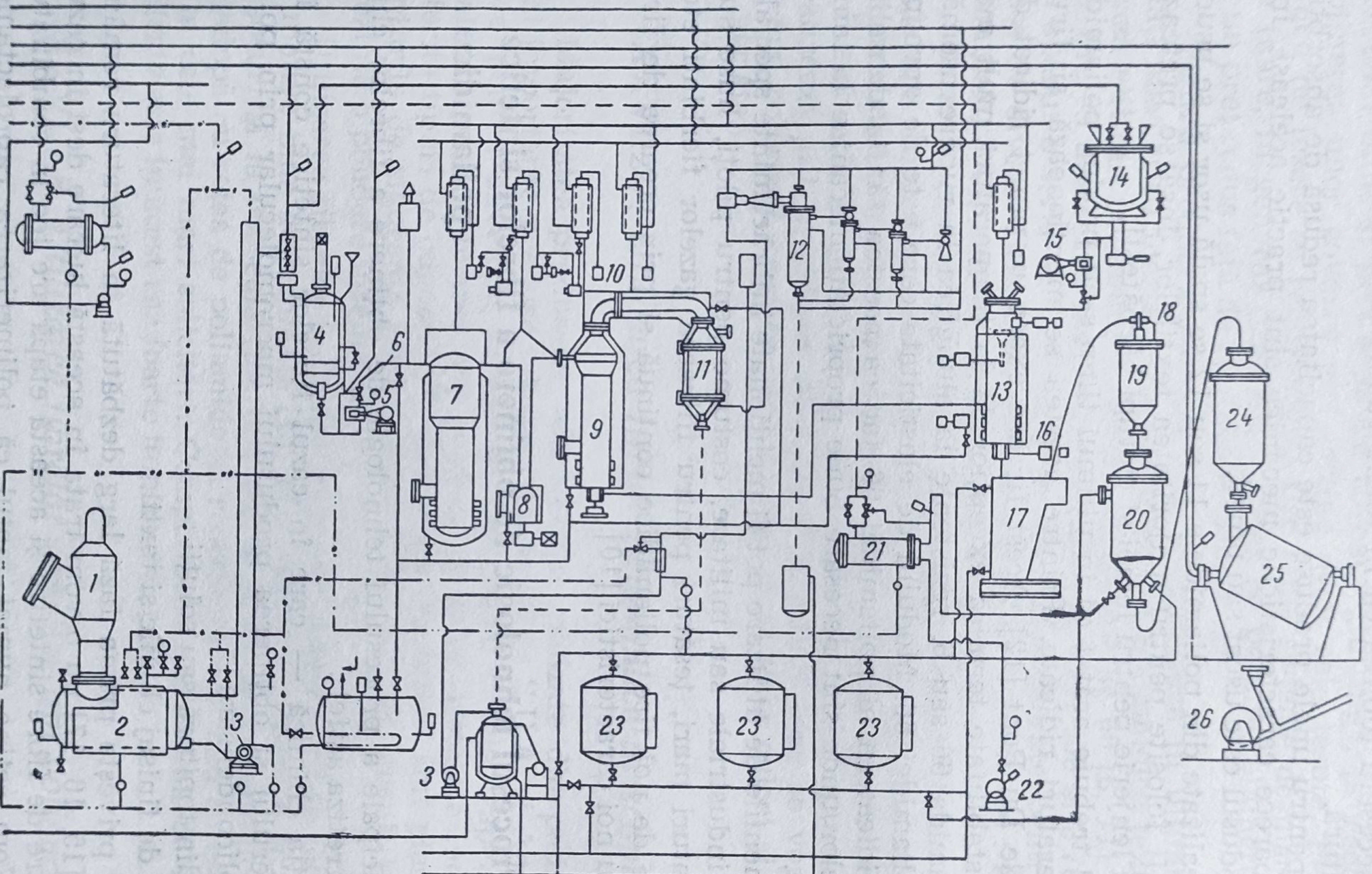


Fig. XXVI.1. Schema instalației de polimerizare continuă sub presiune cu fază de vid și egalizare:

1 — pîlnia de alimentare; *2* — topitor de lactamă; *3* — pompa; *4* — amestecător, omogenizator; *5* — pompă de presiune; *6* — conductă; *7* — reactor de polimerizare; *8* — pompă de presiune; *9* — reactor de demonomerizare; *10* — conductă; *11* — condensator; *12* — ejector cu abur; *13* — reactor de egalizare; *14* — vas de reacție; *15* — pompă de presiune; *16* — cap de extrudere; *17* — baie de solidificare; *18* — dispozitiv de tăiat granule; *19* — colector de granule; *20* — extractor de monomer; *21* — preîncălzitor; *22* — pompă; *23* — rezervoare de granule; *24* — rezervor de scurgere a apei; *25* — uscătorul de granule; *26* — suflante.

locuitoare de bumbac sau lînă, corzi etc.) impun o diferenţiere fină în proprietăţile acesteia, la care se poate ajunge numai printr-o reglare minuţioasă a condiţiilor de fabricare. Reproductibilitatea calităţii fibrelor, respectiv a polimerului depinde de respectarea tehnologiei de polimerizare în cele mai mici detalii. Schema instalaţiei de polimerizare continuă sub presiune cu fază de vid şi egalizare este prezentată în fig. XXVI.1.

XXVI.4. Proprietăţile ε-policaprolactamei

Policaprolactama posedă toate proprietăţile generale ale poliamidelor. Se prezintă ca o masă cornoasă, albă, mată.

Higroscopicitatea ei este redusă, absorbţia de apă fiind de circa 4% la $\varphi=65\%$ şi creşte cu conţinutul în monomer (acesta fiind higroscopic).

Punctul de topire este de 215 °C sau situat între 210 şi 220 °C, deci o temperatură mai joasă decît a naylonului 66. Aceasta se datorează faptului că aşezarea spaţială a grupelor —CO— şi —NH— la naylonul 66 permite formarea unui număr mai mare de legături transversale de hidrogen decît la policaprolactama. Punctul de topire creşte cu gradul de polimerizare, respectiv cu greutatea moleculară.

Densitatea caprolactamei este de 1,12—1,14 gf/cm^3. Faptul că densitatea este mai mare decît cea a monomerului în stare topită 1,06 gf/cm^3 face ca prin polimerizare să aibă loc o contracţie de volum direct proporţională cu gradul de polimerizare, dînd astfel posibilitatea urmăririi cineticii procesului, prin măsurarea variaţiei volumului topiturii în timp.

Solubilitatea caprolactamei ca şi a celorlalte poliamide este relativ redusă. Este solubilă la rece în acizi minerali concentraţi (acid sulfuric, acid clorhidric), acizi organici inferiori (acid formic, acid acetic), fenoli, *o, m, p* crezol, hidrat de cloral şi la cald în unii alcooli (alcool benzilic, alcool feniletilic, etilenglicol) şi amide (formamidă, dimetilformamidă).

Masa moleculară. Policaprolactama folosită pentru producţia de fibre are mase moleculare cuprinse între 12 000 şi 20 600 corespunzătoare unor grade de polimerizare de 100—180, aceste valori sînt determinate de cantitatea de stabilizatori adăugată la polimerizare.

Masa moleculară medie, respectiv gradul de polimerizare mediu, influenţează direct proporţional proprietăţile fizice şi mecanice ale polimerului în bloc sau sub formă de fibre şi anume : rezistenţele mecanice, punctul de topire, densitatea, rezistenţa la acţiunea solvenţilor, viscozitatea polimerului în topitură sau în soluţie.

Polimerul pentru relon are următoarele caracteristici :

— gradul mediu de polimerizare 117
— masa moleculară medie 13 200
— viscozitatea relativă . . . . max 2,8 min

— viscozitatea relativă (determinată în H_2SO_4 cu $d=1{,}84$) . . . . 2,1 min
— viscozitatea absolută (285 °C) din date practice . . 910 P
— punct de înmuiere . . . . 170 °C
— punct de topire . . . . 250 °C
— greutate specifică . . . . 1,14 kgf/dm³
— repriza la 65% 4,30
— conţinut de monomeri şi oligomeri după : faza de vid 3%
faza de extracţie 0,7%
— conductibilitatea calorică . . . . $60—70 \cdot 10^{-4}$ cal/cm/°C.

Cu toate că caprolactama are o masă moleculară relativ redusă, produsele obţinute din ea au o bună rezistenţă mecanică, fapt explicabil datorită prezenţei unui număr mare de legături de hidrogen, între macromoleculele polimerului.

— Viscozitatea intrinsecă a 40% policaprolactamă în H_2SO_4, 25 °C, determinată cu viscozimetrul Ubbelhode pentru o masă moleculară $M=3\,000—13\,000$, este :

$$[\eta]=5{,}92 \cdot 10^{-4}\,M^{0{,}685}$$
$$[\eta]=2{,}44 \cdot 10^{-3}\,M+0{,}080\ ^{*}$$

Căldura de formare (la polimerizare) circa 3,22 kcal/mol ; grad de polimerizare=113.

Densitatea=1,08 ; căldurade topire=28,8 kcal/kg ; căldura de vaporizare=10,8 kcal/kg şi punctul de fierbere=263,4 °C.

XXVI.5. Procedee de filare a poliamidelor

Pentru filarea poliamidelor există următoarele procedee :
— procedeul de filare cu grătar ;
— procedeul de filare din benzi profilate ;
— procedeul de filare din benzi neprofilate ;
— procedeul de filare directă.
Se va insista asupra primului procedeu.

XXVI.5.1. *Procedeul de filare cu grătar*

Principiul metodei constă în aceea că granulele de poliamidă sînt topite pe o serpentină de formă spirală, denumită grătar. Topitura este împinsă prin intermediul unei pompe cu roţi dinţate către filieră, formîndu-se astfel fire din filamente continui.

Maşina de filat (fig. XXVI.2) se compune din două părţi suprapuse în spaţiu [18].

* Zblatt 27,956, p. 7551.

a. Partea de filare cu rezervorul de granule ; grătar de topire *5*, pompa de filat și dozare *6*, filiera *8*.

b. Dispozitivul de recepție cu : dispozitiv de tratate *11*, galete și bobine de înfășurare a firelor *12*, *13*, *14*. Între partea de filare și dispozitivul de recepție se găsesc canalele de filaj, prin care firele proaspăt filate ajung de la filieră pe bobinele de recepție.

Mașina cu grătar în construcția obișnuită cuprinde, în general 20—24 de locuri de filat, prevăzute cu acționare comună pentru pompele de dozare și pentru bobine.

Fiecare loc de filat are la partea superioară rezervorul pentru granule *1* confecționat din aluminiu sau oțel inoxidabil și astfel dimensionat încît poate cuprinde o cantitate suficientă de granule pentru filare.

Rezervorul este prevăzut cu o conductă de vid și conductă de gaz inert și are un vizor de observație la partea inferioară. El este legat printr-un ventil de ecluză pentru granule prin intermediul unui compensator care are rolul de a echilibra dilatările părților de aparatură puternic încălzite ce se găsesc deasupra capului de filare.

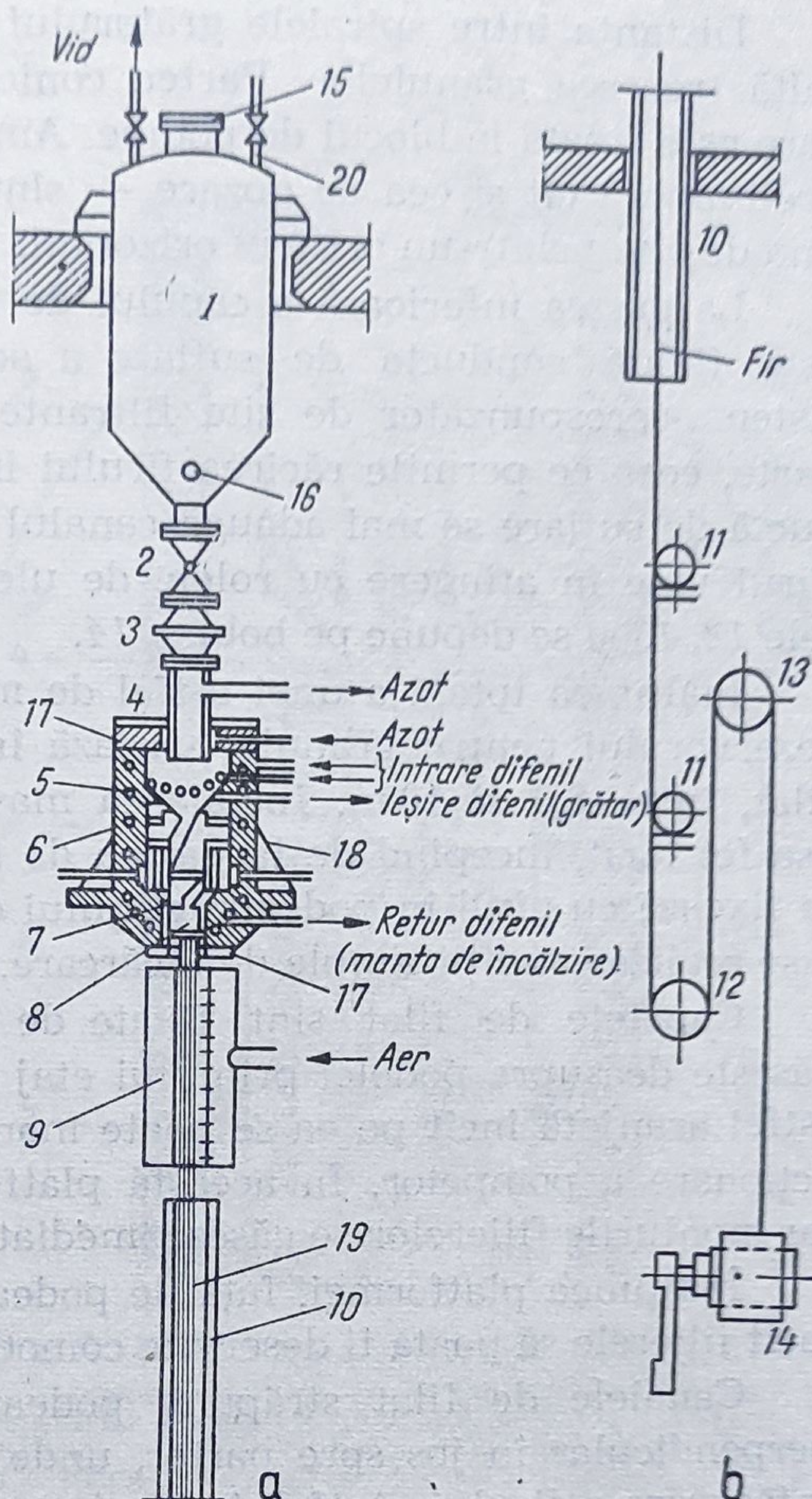


Fig. XXVI.2. Instalația de filare fire din granule :

1 — rezervor de granule; *2* — ventil de alimentare; *3* — compensator; *4* — ecluză; *5* — grătar de topire; *6* — blocul pompelor; *7* — canal de topire; *8* — montura filierei și filiera; *9*, *10* — conducte de suflare; *11* — role pentru tratare; *12* — rolă inferioară de întindere; *13* — rolă superioară; *14* — bobina de filat; *15* — gaură de încercare; *16* — fereastră de observație; *17* — strat izolator; *18* — manta de încălzire; *19* — fir;*20* — conductă de azot.

Capul de filat este format dintr-o manta de încălzire, în care se găsesc grătarul de topire *5* și blocul de pompe. Mantaua se încălzește cu vapori de dinil * prin intermediul unei țevi spirale. Capul de filare este cilindric la partea superioară și conic la cea inferioară, cele două părți fiind separate între ele prin grătarul de topire.

* Dinilul este un amestec eutectic de difenil $[C_6H_5]_2$ și difenil oxid $(C_6H_5O)_2$.

Distanţa între spiralele grătarului este astfel aleasă încît să nu permită trecerea granulelor. Partea conică a oalei de filat are o flanşă cu care este fixată la blocul de pompe. Ambele pompe — atît cea de presiune preliminară cît şi cea de dozare — sînt fixate pe blocul de pompe legate una de alta printr-un orificiu orizontal.

La partea inferioară a capului de filare se găseşte filiera *8*, sub care este fixată conducta de suflare a aerului, care prin intermediul unui sistem corespunzător de site filtrante distribuie aerul injectat dintr-o parte, ceea ce permite răcirea firului imediat sub filieră. La această conductă de suflare se mai adaugă canalul de filare, cu o lungime de 3—5 m. Firul vine în atingere cu rolele de uleiere *11* apoi este preluat de galetele *12*, *13* şi se depune pe bobina *14*.

Înălţimea totală a unei astfel de maşini, de la podea pînă la capacul rezervorului pentru granule, variază în funcţie de lungimea coloanei de filat, între 8,5 şi 10 m. Instalarea maşinilor în mod raţional se face în aşa fel încît, începînd de la partea de sus în jos, rezervoarele de granule se fixează cu gîtul în podeaua etajului celui de mai sus al filaturii, pentru a se realiza condiţii simple de încărcare.

Capetele de filat sînt fixate de o platformă intermediară, care se găseşte deasupra podelei primului etaj al filaturii. Această platformă este astfel aranjată încît pe ea se poate monta destul de comod dispozitivul de acţionare a pompelor. În această platformă sînt fixate capetele de filat, iar monturile filierelor se găsesc imediat sub ea.

Înălţimea platformei, faţă de podeaua etajului I, trebuie astfel aleasă încît filierele să poată fi deservite comod pe dedesubt.

Canalele de filat străpung podeaua primului etaj şi se îndreaptă perpendicular în jos spre parter, unde se găseşte instalat dispozitivul de înfăşurare a firului. Astfel, în mod practic, maşina de filat cu grătar este montată pe două etaje, de la parter peste etajul mediu, pînă la etajul superior.

Acest mod de aşezare a maşinilor de filat se întîlneşte şi la uzina de fibre poliamidice de la Săvineşti. Etajul superior conţine în general şi instalaţia de ridicat, care permite transportul butoaielor cu granule de polimer, în mod simplu, la locul de alimentare a rezervoarelor maşinilor de filat.

În fig. XXVI.3 se dă schematic capul de filare SSK-2014 folosit la C.F.S. Săvineşti.

Din punct de vedere constructiv capul de filare SSK-2014 cuprinde perfecţiunile tehnice necesare pentru obţinerea unor fire de mătase relon de calitate superioară.

În principiu, procesul tehnologic la această instalaţie este asemănător cu filarea cu grătar, diferind doar din punctul de vedere constructiv. Aici grătarul sau grila de topire este înlocuită cu o stea de topire.

Nivelul topiturii din colector este reglat prin intermediul unui releu electromagnetic, care comandă încălzirea stelei şi implicit debitul ei de topire.

Blocul pompetelor cuprinde numai o singură pompă de dozare, dar în plus faţă de capul de filare cu grătar de topire are un con de încălzire ulterioară, ce prezintă un filet pe suprafaţa sa, încît topitura ce merge la filieră, pe lîngă încălzirea suplimentară ce o primeşte, curge într-un debit constant.

Pe lîngă reglarea riguroasă a temperaturii topiturii, la acest cap de filare se atinge temperatura după trei încălziri succesive, temperatura finală fiind dată polimerului în zona în care staţionează cel mai puţin, astfel încît se evită o eventuală degradare termică a polimerului.

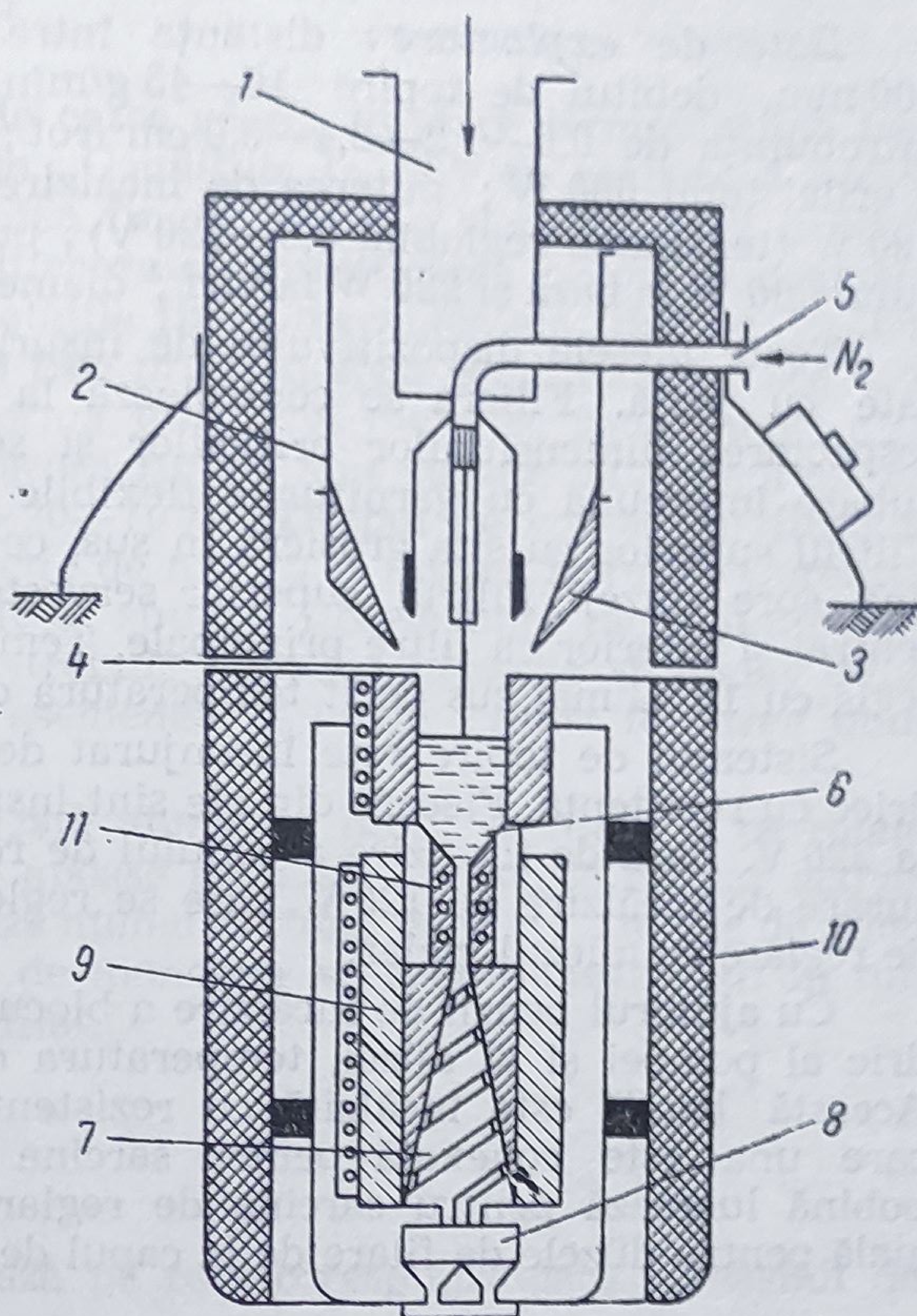


Fig. XXVI.3. Schema capului de filare cu stea: *1* — alimentarea; *2* — steaua de topire; *3* — clopot de repartizare a granulelor; *4* — stift de nivel; *5* — alimentarea cu azot; *6* — colector; *7* — conul melc pentru topitură; *8* — filiera; *9* — sistemul de încălzire a conului; *10* — izolaţia termică; *11* — blocul pompetelor.

Din steaua de topire, polimerul curge într-un con de recepţie, apoi printr-o conductă topitura este transportată la pompa de filare cu roţi dinţate, care o trimite mai departe peste un dispozitiv de temperare, numit încălzitor ulterior, prin filtru şi filieră. Firele trec pentru răcire uniformă prin conducta de suflare cu aer, apoi prin coloana de filare de 3—5 m şi sînt bobinate. Alimentarea cu curent electric, sistemul indicator şi reglarea funcţionării capului de filare, se face de un dispozitiv electric. Steaua de topire este confecţionată din aliaj crom-nichel, pompa de filare din oţel cu crom, iar izolarea termică a capului de filare în mantaua de izolare se face dintr-o foiţă de aluminiu denumită Alfol.

Blocul de filare este format din 3 părţi: conul de recepţie, blocul pompei şi blocul dispozitivului de încălzire ulterioară.

Date de exploatare: distanţa între capetele de filare minimum 400 mm, debitul de topire 10—45 g/min, tipurile de pompă ce se pot întrebuinţa de 0,6—1,2—2,4—3,0 cm^3/rot ; puterea benzilor de încălzire a grilei total 500 W ; puterea de încălzire a benzilor conului de recepţie 120 W (tensiunea reglabilă 0,6—220 V) ; puterea benzii de încălzire a blocului 300 W la bază şi 220 W la vîrf ; diametrul filierei de 52 mm.

Toate piesele dispozitivului de înşurubare a filierei trebuiesc curăţate cu grijă. Filiera se controlează la microscop în ceea ce priveşte respectarea dimensiunilor orificiilor şi se aşază în dispozitivul de înşurubare împreună cu garniturile flexibile de aluminiu şi cele trei filtre (filtrul superior cu sita grosieră în sus, cel central şi inferior cu sita mai fină spre düze). Filtrul superior serveşte la filtrarea prealabilă, iar cel central şi inferior ca filtre principale. Temperatura preîncălzitorului se va regla cu 10 °C mai sus decît temperatura de filare (temperatura blocului).

Sistemul de topire este înconjurat de două benzi de încălzire cilindrice cu rezistenţă. Fiecare din ele sînt instalate pentru o putere de 300 W la 220 V. Baza de încălzire a conului de recepţie este echipată cu o înfăşurare de încălzire de 120 W, care se reglează de către un transformator de reglare cu miezul inelar.

Cu ajutorul benzii de încălzire a blocului care înconjoară blocul cilindric al pompei şi al düzei, temperatura de filare se menţine constantă. Această bandă este încălzită cu rezistenţă electrică de 300/250 W, din care una este conexată pentru sarcina de bază 300, pe cînd cealaltă bobină lucrează pentru sarcina de reglare. Durata de funcţionare normală pentru düzele de filare de la capul de filare 2014 este de 72 ore.

XXVI.6. Preluarea firului pe bobine

Imediat după filare, fibrele sînt perfect uscate. Datorită faptului că toţi polimerii filabili au o higroscopicitate mai mare sau mai mică (între 0,5—5%), fibrele la ieşirea din filieră pot absorbi umiditate şi se pot alungi treptat. În acest caz, bobina se va afîna, fibrele vor aluneca şi se vor încîlci, deci vor apărea dificultăţi în operaţiile tehnologice ulterioare. De aceea se impune reglarea umectării fibrelor pînă la umiditatea de echilibru cu cea a mediului înconjurător.

O altă posibilitate de a rezolva această problemă este aplicarea unei pelicule perfect higrofobe la suprafaţa filamentelor. În felul acesta pînă în momentul întinderii lor nu vor putea absorbi umiditatea, evitîndu-se condiţionarea sălilor în care sînt montate maşinile de bobinare şi realizîndu-se astfel o economie importantă de investiţii. Pentru a corespunde condiţiilor tehnice, fibrele, înainte de a fi preluate pe bobină, trec prin tubul de filare, peste rolele de condiţionare, uleiere şi se depun cu ajutorul conducătoarelor de fir pe bobină.

XXVI.6.1. *Condiționarea*

La ieșirea din filieră, fibrele ce se găsesc în stare termoplastică trebuiesc solidificate și umidificate. Condițiile în care se realizează aceste operații influențează uniformitatea fineții fibrelor elementare și capacitatea lor de a se întinde. Solidificarea și umidificarea necorespunzătoare pot influența defavorabil proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor. Pentru a evita aceste consecințe, fibrele trec printr-o zonă condiționată, care este tubul de filare. Acesta are forma unei țevi metalice sau a unei nișe dreptunghiulare, în interiorul cărora fibrele sînt suflate cu un curent de aer condiționat (20—30 °C ; $\varphi = 20$—70%). Timpul de contact al fibrelor cu aerul condiționat variază funcție de natura și finețea fibrelor. Curentul de aer trebuie reglat astfel încît să supună fibrele unei răciri uniforme, fără vibrație. Debitul aerului trebuie măsurat periodic și reglat după necesitate. Se recomandă de asemenea în unele cazuri folosirea unui curent de aer umidificat.

Condiționarea poate fi realizată numai în tubul de filare și pe rolele ce antrenează apa sau emulsiile apoase ale altor substanțe capilar active. Fibrele naylon 66 se condiționează numai în tubul de filare, iar cele de relon care conțin o anumită cantitate de monomer se condiționează atît în tub cît și pe prima rolă a mașinii de filat.

XXVI.6.2. *Uleierea*

Această operație se realizează pe rola corespunzătoare a mașinii de filare [19].

XXVI.6.3. *Bobinarea și viteza de filare*

După uleiere filamentele sînt conduse spre bobină prin intermediul a două role conducătoare de diametru diferit, pentru a menține firul într-o stare perfect tensionată. Această operație influențează în mod direct calitatea și productivitatea operațiilor ulterioare de prelucrare a fibrelor (întinderea și rebobinarea). Tehnologia bobinării corespunde cerințelor tehnice, dacă bobina rezultată îndeplinește unele condiții, dintre care cele mai importante sînt : o înfășurare compactă, o structură perfect uniformă a înfășurării, lipsa la suprafața bobinei a filamentelor rupte, să nu aibă înfășurate fire în afara limitelor conice ale bobinei și să aibă mai puține noduri, deci să se realizeze un minim de întreruperi ale filării.

Aceste defecțiuni pot apărea din nerespectarea unor norme tehnologice, pentru schimbarea filierelor defecte, respectarea condiționării și climatizării, defectuoasa alegere a compoziției băilor de uleiere și umidi-

ficare, funcţionarea defectă a conducătorului de fir sau fixarea greşită a bobinei.

Bobinele utilizate la filarea firelor textile din topitură sînt confecţionate din carton presat şi bachelizat. Lungimea bobinei variază între 180—220 mm, iar diametrul între 140—180 mm. Cu cît lungimea şi diametrul bobinei sînt mai mari, cu atît se poate bobina o cantitate mai mare de fir pe bobină şi cu atît trebuiesc schimbate mai rar bobinele la maşina de filat şi de întins, de asemenea se micşorează numărul de bobine ce se află în circuitul de fabricaţie şi necesarul de muncitori. De obicei pe o bobină se înfăşoară circa 1,2—2,8 kg fir. În timpul schimbării bobinelor, firele se depun pe rola conducătoare. În prezent există tendinţa de creştere a bobinei pentru fibrele obţinute din topitură.

XXVI.7. Instalaţia de filare pentru fibre scurte-relon

Instalaţia se compune din mai multe sisteme de filare, aşa-numite grinzi de filare, fiecare din ele fiind prevăzută cu 6 locuri de filare. Un loc de filare se compune dintr-un sistem de încălzire, din pompa de filare cu un debit de 9 cm^3/rot şi din duza de filare, care are formă dreptunghiulară. Pompele de filare sînt antrenate de un ax telescopic, cu ajutorul unui motor trifazat, cu angrenaj de reglare. Grinda de filare este prevăzută cu o manta de izolare din fibre poliesterice armate cu sticlă. Un condensator captează vaporii de monomer aspiraţi de diferite grinzi de filare, iar un cazan pentru vapori de dinil încălzit prin inducţie asigură încălzirea întregii instalaţii.

Fibrele ce ies din duzele dreptunghiulare se întăresc în aer, şi sînt conduse în sala de bobinare şi înfăşurate pe bobine.

Înainte de filare, conductele tehnologice şi grinzile de filare se curăţă cu un solvent, cum ar fi tetraclorura de carbon sau triclorura de etilenă. Fibrele ieşite din tubul de filare sînt presate uşor de dispozitivele de conducere a firelor pe rolele de umezire şi preparaţie, apoi sînt trase de către două role pentru schimbarea direcţiei şi sînt înfăşurate pe bobine. De fiecare loc de filare în funcţiune se face o bobină scurtă, căreia i se efectuează un control al titrului. Durata de funcţionare a unei duze depinde de debitul şi de compoziţia topiturii, fiind între 50—80 ore. Bobinele rezultate se aşază pe un rastel dublu, în patru rînduri suprapuse. Firul de la fiecare bobină trece peste o serie de conducătoare de fir şi se reuneşte cu celelalte fire de pe linia respectivă, într-o bandă. Cele două benzi corespunzătoare celor două părţi de rastel se unesc într-un inel colector, formînd cablul care trece la instalaţia de finisaj al fibrei relon. Parcurgînd maşinile de etirare I şi II, dispozitivul de aburire încălzit electric şi cu vapori de apă, maşina de întindere III, maşina de spălare cu apă caldă, cablul trece la tratarea cu apă demineralizată şi aer comprimat. Urmează tratarea cu soluţie de avivaj, uscarea peste tambure

ficare, funcţionarea defectă a conducătorului de fir sau fixarea greşită a bobinei.

Bobinele utilizate la filarea firelor textile din topitură sînt confecţionate din carton presat şi bachelizat. Lungimea bobinei variază între 180—220 mm, iar diametrul între 140—180 mm. Cu cît lungimea şi diametrul bobinei sînt mai mari, cu atît se poate bobina o cantitate mai mare de fir pe bobină şi cu atît trebuiesc schimbate mai rar bobinele la maşina de filat şi de întins, de asemenea se micşorează numărul de bobine ce se află în circuitul de fabricaţie şi necesarul de muncitori. De obicei pe o bobină se înfăşoară circa 1,2—2,8 kg fir. În timpul schimbării bobinelor, firele se depun pe rola conducătoare. În prezent există tendinţa de creştere a bobinei pentru fibrele obţinute din topitură.

XXVI.7. Instalaţia de filare pentru fibre scurte-relon

Instalaţia se compune din mai multe sisteme de filare, aşa-numite grinzi de filare, fiecare din ele fiind prevăzută cu 6 locuri de filare. Un loc de filare se compune dintr-un sistem de încălzire, din pompa de filare cu un debit de 9 cm^3/rot şi din duza de filare, care are formă dreptunghiulară. Pompele de filare sînt antrenate de un ax telescopic, cu ajutorul unui motor trifazat, cu angrenaj de reglare. Grinda de filare este prevăzută cu o manta de izolare din fibre poliesterice armate cu sticlă. Un condensator captează vaporii de monomer aspiraţi de diferite grinzi de filare, iar un cazan pentru vapori de dinil încălzit prin inducţie asigură încălzirea întregii instalaţii.

Fibrele ce ies din duzele dreptunghiulare se întăresc în aer, şi sînt conduse în sala de bobinare şi înfăşurate pe bobine.

Înainte de filare, conductele tehnologice şi grinzile de filare se curăţă cu un solvent, cum ar fi tetraclorura de carbon sau triclorura de etilenă. Fibrele ieşite din tubul de filare sînt presate uşor de dispozitivele de conducere a firelor pe rolele de umezire şi preparaţie, apoi sînt trase de către două role pentru schimbarea direcţiei şi sînt înfăşurate pe bobine. De fiecare loc de filare în funcţiune se face o bobină scurtă, căreia i se efectuează un control al titrului. Durata de funcţionare a unei duze depinde de debitul şi de compoziţia topiturii, fiind între 50—80 ore. Bobinele rezultate se aşază pe un rastel dublu, în patru rînduri suprapuse. Firul de la fiecare bobină trece peste o serie de conducătoare de fir şi se reuneşte cu celelalte fire de pe linia respectivă, într-o bandă. Cele două benzi corespunzătoare celor două părţi de rastel se unesc într-un inel colector, formînd cablul care trece la instalaţia de finisaj al fibrei relon. Parcurgînd maşinile de etirare I şi II, dispozitivul de aburire încălzit electric şi cu vapori de apă, maşina de întindere III, maşina de spălare cu apă caldă, cablul trece la tratarea cu apă demineralizată şi aer comprimat. Urmează tratarea cu soluţie de avivaj, uscarea peste tambure

TABELUL XXVI.1

Parametrii de bază ai procesului de fixare prin diferite procedee

Denumirea fibrei	Fixarea umedă caldă			Fixarea cu vapori saturați			Fixarea uscată cu aer cald			Fixarea cu apă		
	Temp., °C	Durata min.	Contracția reziduală, %	Temp., °C	Durata min.	Contracția reziduală, %	Temp., °C	Durata min.	Contracția reziduală, %	Temp., °C	Durata min.	Contracția reziduală, %
Relon	125	30	0—1	130	35	0—1	190	10—20	0—1	98	1—5	6—8
Terilenă	125	30	0—1,2	126	30	0—1	195	—	0—1	105	1—2	1—2,5
Naylon 6,6	—	—	—	130	35	0—1	220	—	0—1	98	2—6	2—4
Melana	130	30	—	135	30	0—1	200	30—45	0—1	100	1—3	4—5

încălzite, trecerea peste tamburul răcit cu apă, peste trio de întindere, dispozitivul de încrețire și este depus în căni de aluminiu perforate. Cănile sînt introduse în autoclave cu comandă automată pentru presiune și temperatură, în scopul fixării ondulațiilor (tabelul XXVI.1).

După fixare urmează tăierea benzii, apoi un exhaustor trece materialul într-o ladă de amestec pentru defibrare, este transportat la un sistem de carde și rezultă un sul de material denumit cojoc sau pătură, de pe care un sistem de perii scoate fibrele și un ventilator le transportă la presare în baloturi.

XXVI.8. Instalațiile anexe ale filaturii

Aceste instalații, atît cea de încălzire, cît și instalația de purificare a azotului sînt necesare pentru filarea și pentru polimerizarea cu grătar.

XXVI.8.1. *Încălzirea mașinii de filat*

Ca agent de încălzire se întrebuințează dinilul (un amestec eutectic de difenil și difeniloxid), care fierbe la 256—257 °C și ai cărui vapori permit transmiterea temperaturilor de filare ridicate la presiuni care reprezintă numai 1/10 din presiunile de saturație ale apei, pentru același domeniu de temperatură. Prin ridicarea presiunii, temperatura vaporilor de dinil poate atinge 400 °C (fig. XXVI.4).

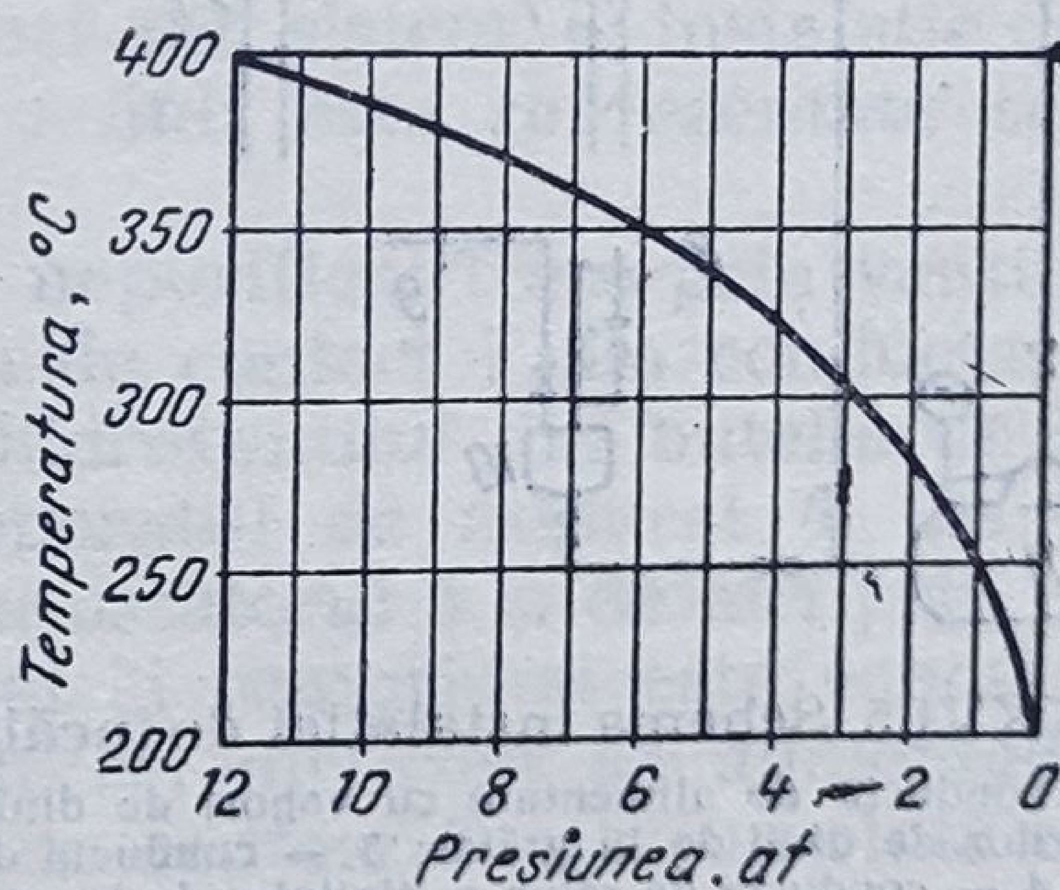


Fig. XXVI.4. Curba temperatură-presiune pentru amestecul eutectic de dinil (difenil-difeniloxid).

În diagrama de mai sus este redată curba de temperatură-presiune a dinilului [20]. În general, la încălzirea maşinii de filat cu grătar se aplică principiul termosifonului. Dinilul se evaporă într-un cazan electric, iar vaporii lui se scurg prin conducta principală în mantalele de încălzire şi în grătarele de topire a locurilor de filare. Conducta de retur are o oarecare pantă, care previne posibilitatea stagnării lichidului. Conducta de tur şi cea de retur sînt legate direct una cu cealaltă, prin intermediul unui ventil, putînd deci, în caz de necesitate, să fie scurt circuitate.

Alimentarea mantalelor de încălzire ale capetelor de filare, cu vapori de dinil se face în mod direct prin racordurile de distribuţie în timp ce la racordul de la gratarul de filat este prevăzut un ventil atît la tur cît şi la retur. Aceasta este necesar pentru a putea opri încălzirea grătarului şi a desface legătura cu cele două conducte la schimbarea capului de filat. Practic, dintr-un cazan cu dinil se încălzesc 2—3 maşini. Reglarea temperaturii necesare pentru filat se face în coloana principală de tur, şi anume înainte de intrarea în coloana care urcă vertical la maşina de filat şi care se găseşte la 6—8 m deasupra rezervorului de dinil. Cazanul de încălzire cu dinil este prevăzut cu un ventil de siguranţă, cu manometru şi este legat direct cu un rezervor de alimentare, astfel construit, încît prin intermediul lui, sistemul să poată fi alimentat cu dinil proaspăt, îndată ce pierderile de neînlăturat în cursul funcţionării instalaţiei, trebuie compensate. Acest rezervor de alimentare este legat cu

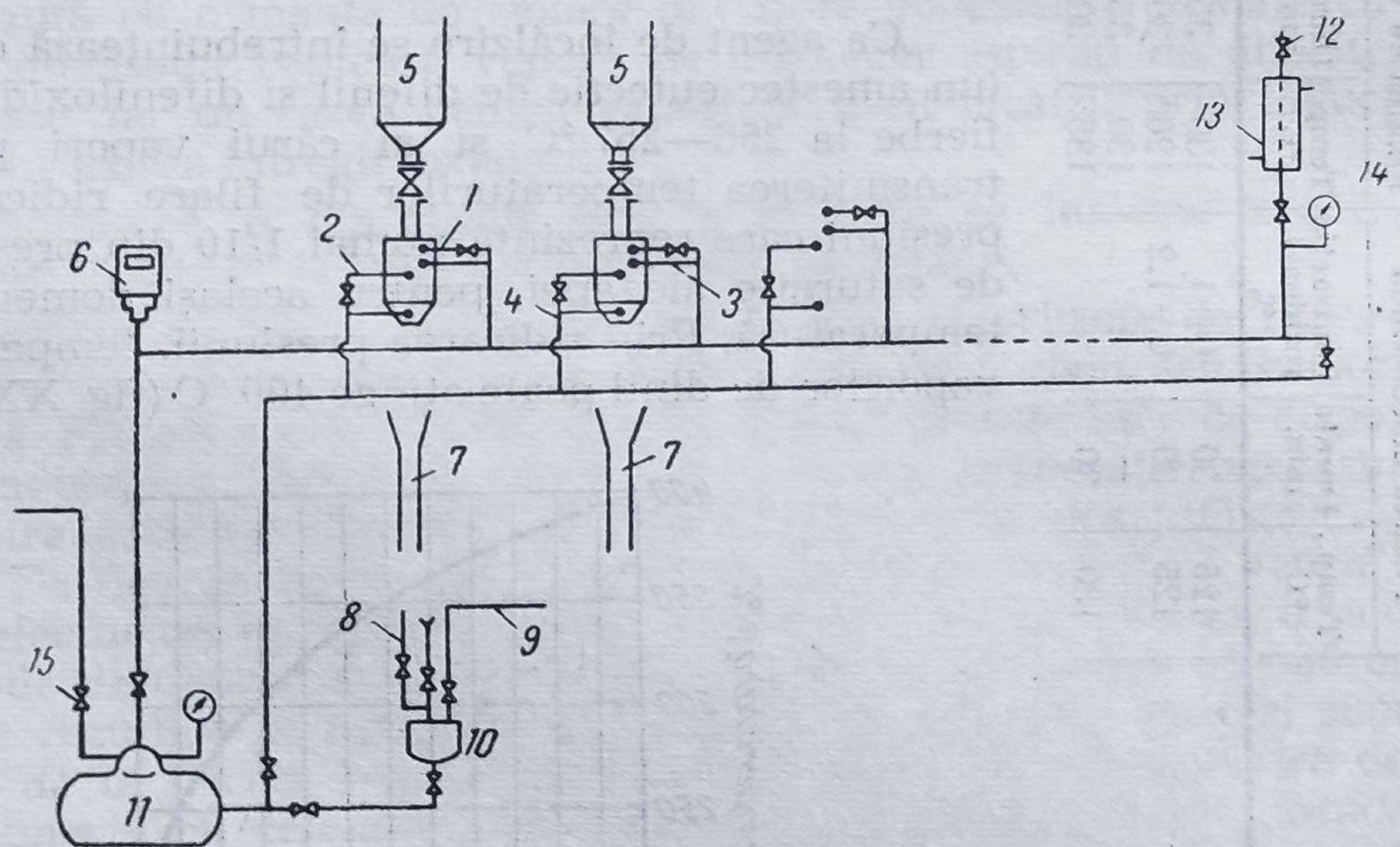


Fig. XXVI.5. Schema instalaţiei de încălzire a maşinii de filat cu grătar:
1 — conducta de alimentare cu vapori de dinil a grătarului; *2* — conducta de retur a vaporilor de dinil de la grătar; *3* — conducta de alimentare cu dinil a mantalei de încălzire; *4* — conducta de retur a dinilului de la manta; *5* — rezervor de granule; *6* — aparatură de măsură şi reglare a temperaturilor; *7* — conductă de filaj; *8* — racord de aerisire; *9* — aer sub presiune; *10* — rezervor de alimentare; *11* — rezervor pentru amestec de dinil; *12* — racord de aerisire; *13* — refrigerent cu reflux; *14* — manometru; *15* — ventil de siguranţă.

conducta de retur a condensatului, astfel încît se poate introduce dinil în cazan direct prin conducta de condensat în timpul funcţionării acestuia (fig. XXVI.5). La punerea în funcţiune a unui sistem de încălzire cu dinil se recomandă a pune sub vid întîi sistemul de conducte şi a începe încălzirea dinilului numai după aceea.

Instalaţia de încălzire din figura alăturată este prevăzută cu un racord de aerisire *12* situat în punctul cel mai înalt al conductei principale de vapori. La construirea şi montarea unei instalaţii de încălzire cu vapori de dinil, trebuie acordată o deosebită atenţie etanşeităţii întregului sistem de conducte. Deşi vaporii de dinil care ajung prin neetanşeităţi în spaţiul de lucru în concentraţii reduse, nu sînt otrăvitoare, totuşi mirosul lor este neplăcut şi poate produce, în caz că persistă, dureri de cap. Aplicarea încălzirii electrice a grătarelor dă rezultate mai bune, în special la filatul granulelor de relon cu un conţinut foarte redus de monomer, aşa cum se face în cazul obţinerii firelor relon la noi în ţară.

XXVI.8.2. *Instalaţia de purificare a azotului*

Azotul tehnic conţine 1—2% oxigen şi pentru utilizarea lui drept gaz inert la filarea poliamidelor este necesară o purificare. În acest scop, azotul din butelii se trece împreună cu un curent de hidrogen peste răzătură de cupru, încălzită la 480—530 °C şi astfel oxigenul este fixat sub formă de oxid de cupru. Hidrogenul adăugat în azot reduce din nou oxidul de cupru format. Pentru a asigura reducerea în bune condiţii, este necesar a se introduce hidrogenul într-un mic exces calculat după relaţia :

$$Q_H = \frac{2 \cdot C_O Q_N}{100} + 2\%$$

în care Q_H este debitul de hidrogen, în l/min ;
C_O — conţinutul de oxigen în azot, în % ;
Q_N — debitul de azot, în l/min ;

Apa care rezultă se îndepărtează din sistem. O instalaţie de purificare a azotului, bazată pe principiul arătat este reprezentată schematic în fig. XXVI.6.

De la butelia de azot *1* azotul nepurificat trece prin ventilul de reducere *2* şi prin conducta *3*, la soba de contact *7*. La conducta *3* se racordează conducta de introducere a hidrogenului din butelia de hidrogen *4*, prin ventilul de reducere *5* şi aparatul de măsurat *6*. De la soba de contact *7*, conducta de azot trece la uscătorul *8* şi de aici prin conducta *10* la compresorul *11*. Azotul purificat şi comprimat este condus prin ventilul de reţinere *12*, la rezervorul *13*, din care se alimentează cu azot purificat instalaţia de filat. Soba de contact 7 este umplută cu răzătură de cupru, cît se poate de fină şi de voluminoasă şi este încălzită electric din exterior. Temperatura sa interioară este reglată aşa încît să permită fără dificultăţi realizarea reacţiilor descrise mai sus.

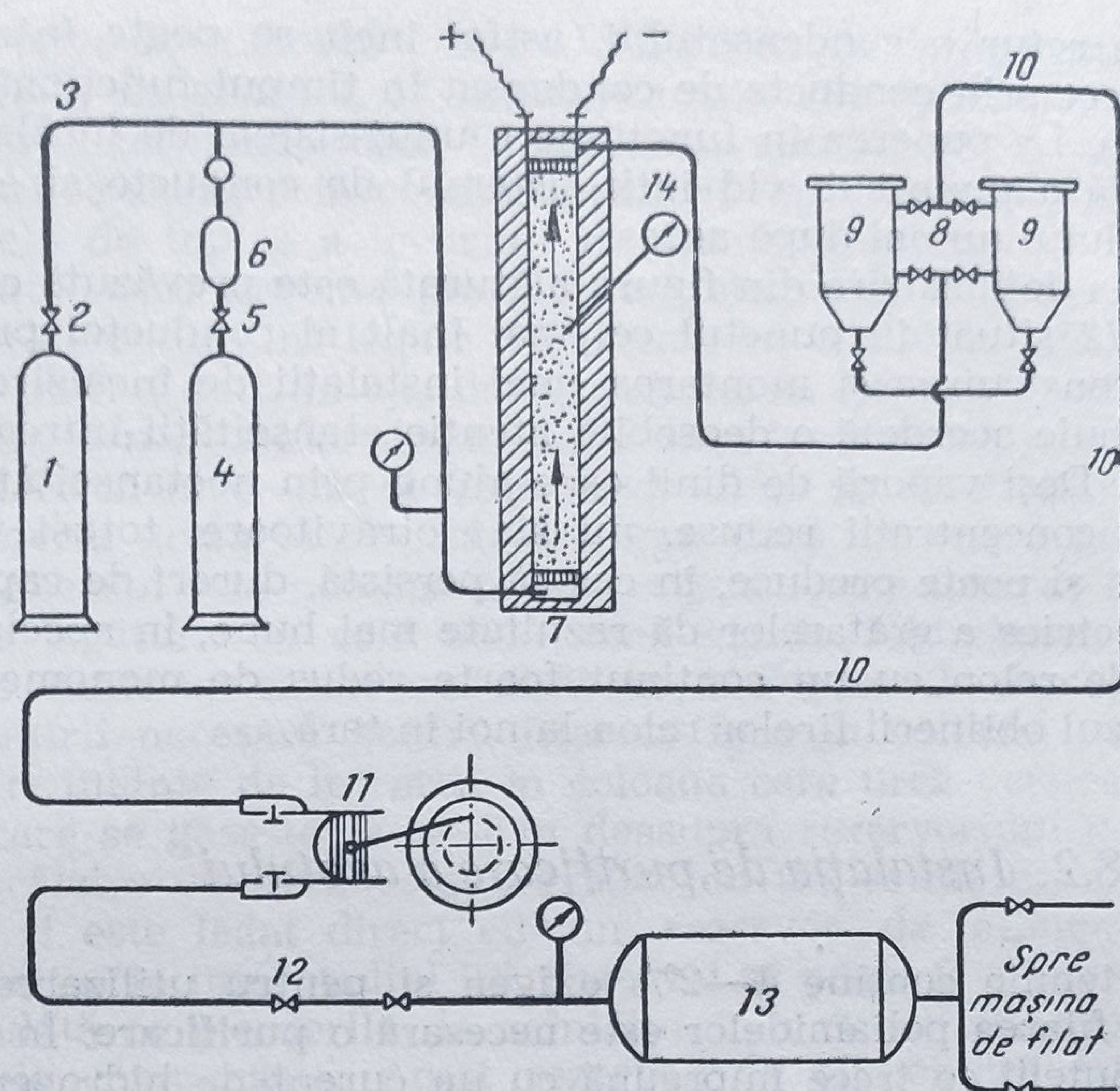


Fig. XXVI.6. Schema instalaţiei de purificare a azotului:

1 — butelie de azot; *2, 5* — ventile de reducere; *3* — conductă pentru soba de contact; *4* — butelie de hidrogen; *6* — aparat de măsură; *7* — sobă de contact cu cupru; *8, 9* — instalaţie de deshidratare; *10* — conducta de purificare a azotului; *11* — compresor; *12* — ventil de reţinere; *13* — rezervor pentru azot purificat; *14* — termometru.

Apa care se formează în soba de contact este reţinută în recipientul *8* umplut cu bucăţi de hidroxid de sodiu solid, aşa fel încît la maşina de filat să ajungă absolut uscat. Controlul azotului purificat se face prin introducerea în circuit a unui vas spălător pentru gaze în care se găsesc bucăţi de fosfor alb în apă. Formarea unei ceţe albe indică o purificare insuficientă a azotului, fie din cauza temperaturii prea scăzute a sobei, fie din cauza unui adaos prea mic de hidrogen. Dacă nu se formează ceaţa se poate conchide că purificarea azotului este suficientă. Pentru a verifica buna funcţionare este necesar ca la perioade bine stabilite, să se determine şi umiditatea. Umiditatea azotului în vasele de absorbţie pentru apă nu trebuie să fie mai mare de 0,01%. După o anumită perioadă de funcţionare capacitatea de absorbire a umidităţii din azot scade, deoarece hidroxidul de sodiu sau silicagelul se saturează în umiditate. Pentru a asigura o funcţionare normală a instalaţiei se impune să se regenereze vasele de absorbţie. Regenerarea constă în încălzirea lor la 100—150 °C sub vid înaintat de circa 10 mm Hg. Regenerarea unuia din absorbitoare se face în timpul cît celălalt absorbitor asigură funcţionarea. În cazul în care nici această regenerare nu este suficientă, azotul după purificare

conţinînd o umiditate peste limita admisă, se impune schimbarea umpluturii. Acelaşi fenomen de îmbătrînire se produce şi în cazul catalizatorului dar la intervale de timp mai mari. Catalizatorul se regenerează prin reducerea lui cu hidrogen, fără a se introduce şi azot. În cazul în care regenerarea prin reducerea catalizatorului nu dă rezultate, se impune schimbarea lui.

XXVI.9. Finisajul chimic şi textil al fibrelor

Fibrele sintetice filate şi etirate nu pot fi utilizate ca atare în industrie, şi trebuiesc supuse unor operaţii de prelucrare.

XXVI.9.1. *Prerăsucirea*

Firele rezultate din filare nu se supun imediat procesului de etirare, întrucît s-a observat în practica industrială că această operaţie decurge în condiţii mai bune dacă firele sînt ţinute un anumit timp în spaţii climatizate cu o umiditate relativă şi temperatură stabilită, funcţie de natura polimerului. Tot pentru îmbunătăţirea condiţiilor în procesul de etirare s-a dovedit util ca firele continui să fie întinse după ce li s-a imprimat o slabă prerăsucire, prin care se urmăreşte mărirea aderenţei între filamentele firului.

La începutul fabricaţiei industriale a fibrelor poliamidice s-a considerat că prerăsucirea este o operaţie absolut indispensabilă. S-a constatat că etirarea firelor nerăsucite are drept consecinţă ruperi foarte dese ale filamentelor. Principalele cauze ale acestor ruperi erau : neomogenitatea polimerului, compoziţia nesatisfăcătoare a preparaţiei, neuniformitatea fineţii firelor etc., care au fost ulterior înlăturate.

Actualmente se cunosc compoziţii de preparaţie (uleierea firelor la maşina de filat) care conţin cantităţi mici de substanţe adezive şi care reuşesc să realizeze o aderenţă suficientă între filamente, astfel încît efortul etirării să fie uniform repartizat.

De aceea, astăzi datorită raţionalizărilor tehnologiei de fabricaţie a fibrelor sintetice, s-a renunţat în general la operaţia de prerăsucire.

Prerăsucirea se mai aplică doar la fire groase cu un număr mare de filamente şi în cazuri speciale.

Ea se efectuează, de obicei, pe maşini de răsucit cu inele, utilizate în mod curent în industria textilă. În comparaţie cu maşina de răsucit cu inele, la maşina de prerăsucit intervin unele modificări constructive mici. Valţul de presare al dispozitivului de alimentare este acoperit cu un strat de plută, în loc de cauciuc, care să poată absorbi excesul de emulsie de pe fir în cazul unei tratări necorespunzătoare la filare, fără să producă o murdărire a valţului şi deci a firelor.

Datorită faptului că firele nu sînt întinse este necesar ca, în timpul prerăsucirii, drumul pe care-l străbat să fie cît mai scurt şi fără nici un fel de frînări, pentru a evita posibilitatea preîntinderii, care ar da naştere la întinderea neomogenă a firelor. De aceea, desfăşurarea firelor de pe bobinele de filat trebuie să se facă fie prin rularea bobinelor, fie prin desfăşurarea liberă a firului, în nici un caz prin rotirea bobinelor sub acţiunea firului [21]. La prerăsucire, firul primeşte 72—100 răs/min.

XXVI.9.2. *Răsucirea şi tipuri de maşini de răsucit*

După etirare, firele sînt supuse operaţiei de răsucire, care constă în apropierea şi crearea unor legături fizice între filamentele continue ale firului, în scopul îmbunătăţirii proprietăţilor sale şi condiţiilor de prelucrare textilă. Prin procesul de răsucire se produce o mărire a rezistenţei la rupere a fibrelor pînă la 20—50%, datorită repartizării mai uniforme a tensiunilor în timpul solicitării între diferitele filamente. Relaţia dintre îmbunătăţirea rezistenţei la rupere şi gradul de răsucire al firelor este valabilă numai pînă la o anumită limită. O mărire a răsucirii duce la degradarea firului, din cauza tensiunilor prea mari care se pot ivi în filamente, datorită răsucirii lor.

Răsucirea duce la o îmbunătăţire a stabilităţii fibrelor, la acţiunea deformaţiilor repetate, totodată se realizează şi o mărire a rezistenţei la frecare, datorită mişcării suprafeţei de frecare a filamentelor, ceea ce reduce fenomenul de scămoşare a lor. În afară de aceste scopuri generale prin răsucire, în cazul fibrelor sintetice, se pot obţine şi anumite proprietăţi de mare importanţă pentru produsele finite, cum ar fi efectul de creponare şi supraelasticitate a firelor.

O altă posibilitate de obţinere a unei apropieri şi a unor legături între diferite filamente constă în tratarea firelor cu emulsii sau cu soluţii ale anumitor substanţe chimice. Acestea ar avea ca efect adunarea filamentelor şi formarea unei pelicule protectoare pe fir. Pelicula nu trebuie să ducă la degradarea şi înrăutăţirea tuşeului şi aspectului exterior al firului, ci să aibă suficientă elasticitate, pentru a nu fi friabilă, şi să fie insolubilă în apă şi în soluţii diluate alcaline [22].

Stabilirea răsucirii optime folosite pentru obţinerea de diferite sortimente are o importanţă foarte mare, deoarece depăşirea unei valori limită, numită răsucirea critică atrage după sine înrăutăţirea proprietăţilor mecanice. Această valoare limită de răsucire este influenţată mult de natura chimică, structura şi proprietăţile elastice ale polimerului, de fineţea elementară şi totală a firului. Cu cît fineţea filamentelor şi a firului este mai mare, cu atît valoarea răsucirii critice este mai mare [23]. Răsucirea firelor relon pînă la 2 000—2 5000 răs/m nu provoacă o scădere sensibilă a rezistenţei fibrei. Peste această valoare scăderea rezistenţei se produce paralel cu scăderea alungirii firului. În cazul fibrelor sintetice numărul

de răsuciri realizat în practica industrială variază între 200—800 răs/m. Răsucirea firelor pe metru liniar (R_m) se determină cu relația :

$$R_m = \frac{T_f}{V_t}$$

în care T_f — turația fusului, în rot/min ;
V_t — viteza de tragere, în m/min.

Obținerea de efecte speciale la fire prin răsucire înaltă nu se realizează de obicei în fabrica producătoare de fire, ci în fabricile textile prelucrătoare.

Răsucirea are loc în 3 stadii și anume : răsucirea preliminară (prerăsucire), răsucirea cu etirare și răsucirea finală. În cazul primelor două răsuciri, firul primește o slabă răsucire necesară numai unei bune desfășurări a procesului de întindere, deoarece nu conferă firului mai mult decît 25 răsuciri/m, ceea ce în scopul prelucrării textile se dovedește de multe ori insuficient. Numai răsucirea finală este aceea care ridică numărul de răsuciri pînă la 300—800 răs/m. Răsucirea firelor sintetice se efectuează pe mașini de răsucit cu inele pentru primele două stadii ale răsucirii și pe mașini de răsucit cu etaje, pentru răsucirea finală [24].

XXVI.9.2.1. Mașină de răsucit cu inele

Bobina de mătase nerăsucită *1* se așază orizontal, vertical sau înclinat pe rastelul din partea superioară a mașinii. Firul care se desfășoară de pe bobină este condus printr-o serie de vergele de conducere sau conducătoare de fir *2*, la dispozitivul de alimentare *3*. Acesta este alcătuit din două rînduri de cilindri, inferiori *4* și superiori *5*. Rolul dispozitivului de alimentare constă în desfășurarea firului nerăsucit de pe bobină și alimentarea cu viteză constantă a fusului de răsucire. Firul trece apoi prin conducătorul de fir *6*, așezat exact deasupra centrului fusului, prin cursorul *7*, care se rotește pe inelul *8* fixat în suportul *9*, numit banca cu inele, și se înfășoară pe țeava *10*. Țeava, denumită deseori cops, este fixată pe fusul care se rotește *11*. Fusul rotindu-se cu viteză tangențială mai mare decît viteza de alimentare a firului, țeava de pe fus trage firul care trece prin cursorul 7. Forța de tragere antrenează cursorul și îl obligă să se rotească prin alunecarea pe inel, după fusul care se rotește. Datorită mișcării cursorului 7 pe inelul *8*, firul se răsucește în porțiunea de la conducătorul de fir *6* pînă la cursorul 7, distanță pe care se formează balonul.

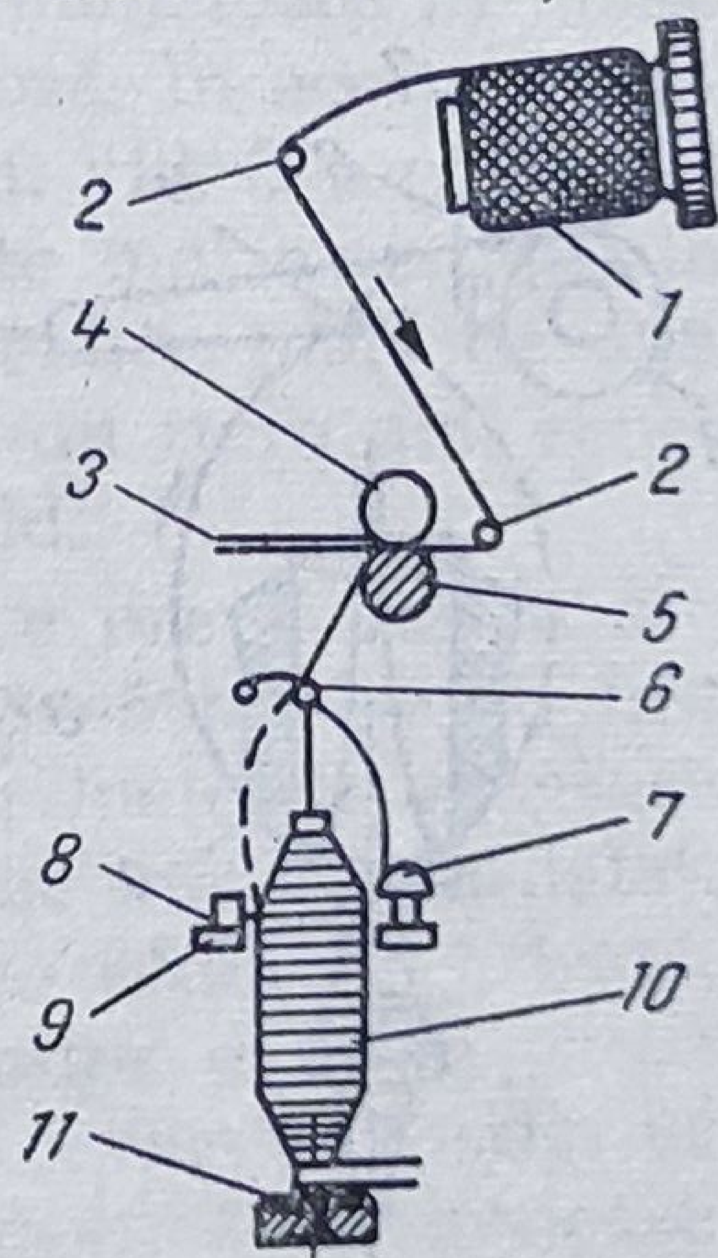


Fig. XXVI.7. Schema mașinii de răsucit cu inele :
1 — bobina cu material nerăsucit; *2*, *6* — conducătoare de fir; *3* — dispozitiv de alimentare; *4*, *5* — cilindri superiori resp. inferiori; *7* — cursor; *8* — inel; *9* — banca cu inele; *10* — cops; *11* — fus.

Firul răsucit se înfășoară pe țeavă, datorită diferenței dintre numărul de rotații ale fusului și numărul de rotații ale cursorului pe inel. Această

diferenţă de viteză se datoreşte rămînerii în urmă a cursorului pe inel, precum şi rezistenţei firului în timpul rotirii pentru formarea balonului.

Tensiunea firului se reglează prin alegerea greutăţii cursorului. Aceasta nu rămîne constantă în timpul înfăşurării unei bobine, ci se micşorează treptat, pe măsura creşterii diametrului înfăşurării pe ţeavă. Firul se înfăşoară pe toată lăţimea ţevii, datorită mişcării verticale a băncii cu inele *9*.

XXVI.9.2.2. Maşină de răsucit cu etaje

Bobine cu fir nerăsucit *1* se fixează bine pe fusul *2*. Firul nerăsucit se desfăşoară de la capătul superior al bobinei şi formează balonul *3*, prin răsucire. Răsucirea firului are loc datorită rotirii în jurul axei sale a unui capăt al firului care se găseşte pe fusul cu bobina pe cînd celălalt capăt care se înfăşoară pe bobina de răsucit este fixat într-un punct şi nu se poate dezrăsuci. Firul răsucit trece apoi prin conducătorul de fir *4*, aşezat exact deasupra centrului fusului, înconjoară dispozitivul de tensionare *5* ghidat de către conducătorul de fir *6* şi se înfăşoară pe bobina cilindrică sau conică *7*, care se roteşte prin fricţiune pe cilindrul de fricţiune *8*. Tensiunea firului răsucit se reglează cu ajutorul dispozitivelor de tensionare şi poate rămîne constantă în cursul întregii perioade de înfăşurare a unei bobine. În cazul răsucirii pe maşina cu etaje, trebuie acordată o deosebită atenţie caracterului înfăşurării firului pe bobină. În vederea realizării unei răsuciri mari la viteze mari, se utilizează maşini ale căror fuse fac 7 500—12 500 rot/min.

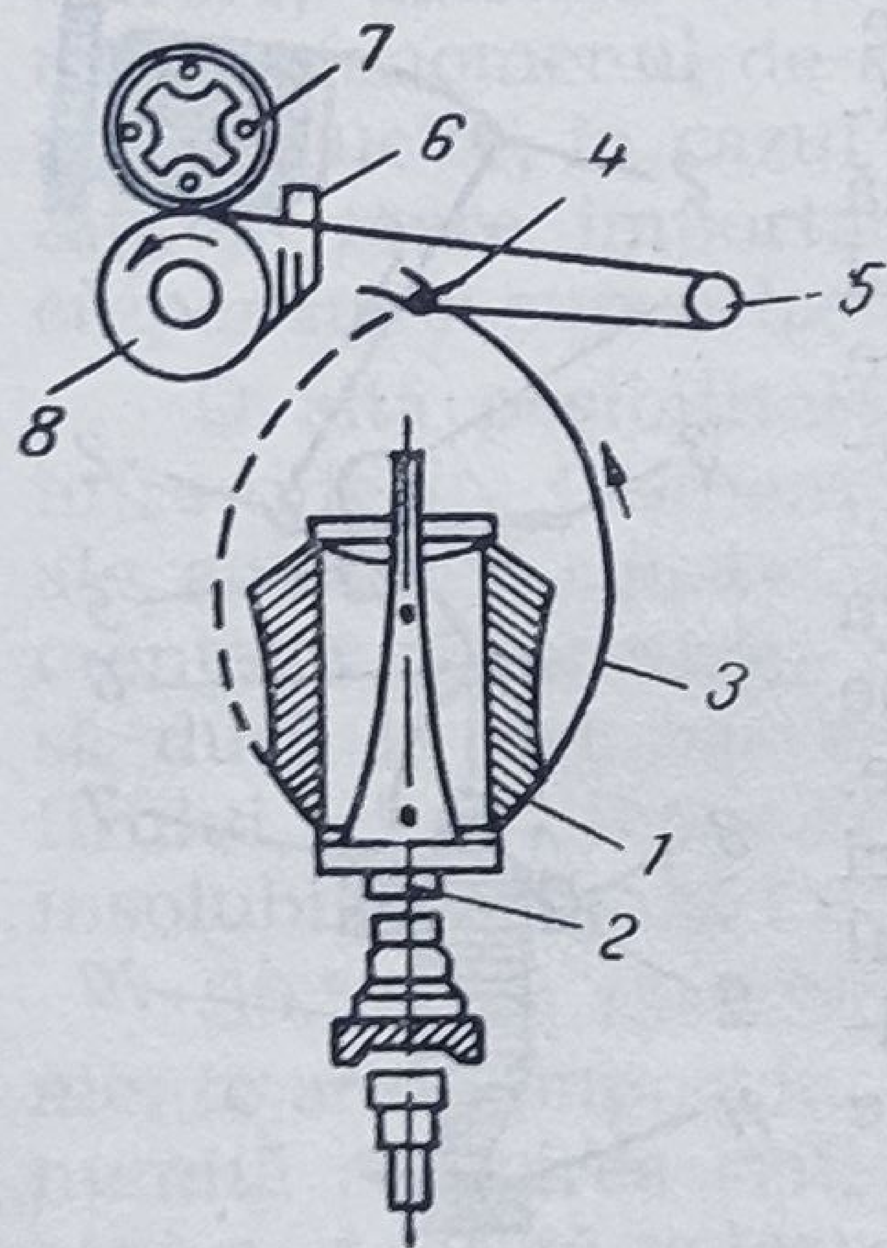


Fig. XXVI.8. Schema răsucirii firului la maşina de răsucit cu etaje :
1 — bobina cu mătase nerăsucită; *2* — fusul maşinii; *3* — balonul de fir; *4*, *6* — conducătoare de fir; *5* — dispozitiv de tensionare; *7* — bobina care se roteşte prin fricţiune; *8* — cilindrul de fricţiune.

Au fost realizate de asemenea maşini de răsucit cu fuse cu răsucire dublă, ale căror productivitate este mult mai mare [25]. Introducerea în practica industrială a acestei maşini este în fază avansată. Problema rentabilităţii folosirii maşinilor de răsucit cu etaje sau cu inele este astfel discutabilă.

Folosirea maşinilor de răsucit cu etaje prezintă avantajul de a duce la micşorarea volumului secţiilor de răsucit, deoarece productivitatea este mai mare. Faţă de aceasta, maşinile de răsucit cu etaje asigură tensionarea mai constantă a firului care conduce la obţinerea de bobine bine înfăşurate. Există posibilitatea de a obţine bobine cu diferite înfăşurări şi simplitate în deservire. Maşinile de răsucit cu etaje mai impun depunerea unei

cantităţi mici de material pe fusul de răsucit, care limitează de altfel şi turaţia fusului. La maşinile de răsucit cu inele, dimensiunea şi greutatea bobinei de filat nu limitează viteza de rotaţie a fusului şi nu influenţează productivitatea maşinii. Un dezavantaj al maşinii de răsucit cu inele este acela că se limitează cantitatea de fir de pe ţeavă (cops) pînă la atingerea unui anumit diametru, care trebuie să fie mai mic decît diametrul inelului. Răsucirea firelor sintetice cu fineţe mare se realizează de obicei pe maşini de răsucit cu etaje sau cu răsucire dublă.

XXVI.9.3. *Spălarea şi fixarea*

Spălarea firelor urmăreşte îndepărtarea de pe ele a tuturor impurităţilor care aderă la fir în timpul prelucrării. În cazul firelor pe bază de polimeri care conţin monomeri şi fracţiuni cu masa moleculară mică, cum sînt de exemplu, cele pe bază de policaprolactamă, operaţia de spălare îndeplineşte şi o funcţiune importantă, respectiv extragerea monomerului. Deoarece în timpul spălării cu apă fierbinte firele suferă o anumită contracţie care poate ajunge la 9—10% [26]. Se poate afirma că în timpul spălării firelor se obţine o anumită fixare a proprietăţilor dimensionale.

Instalaţia de spălare a firelor poliamidice este asemănătoare în unele cazuri cu aceea folosită pentru spălarea firelor de viscoză. În aceste instalaţii se poate utiliza procedeul spălării sub presiune sau vid. S-a constatat în mod practic că procedeul spălării sub presiune este mai avantajos la firele poliamidice, deoarece trecerea unei cantităţi relativ mari de apă prin stratul de fir de pe bobine se poate realiza într-un timp mai scurt şi cu mai multă uşurinţă decît în cazul absorbţiei sub vid.

Pentru spălarea sub presiune se folosesc autoclave prevăzute cu coloane verticale perforate. Pe aceste coloane se aşază 3—5 bobine cu fire răsucite, care se etanşează unele faţă de altele prin inele de etanşare elastice şi sînt fixate la partea superioară cu un capac metalic înfiletat. Apa cu un anumit grad de duritate, eventual apă de condens, filtrată, se introduce sub presiune la partea inferioară a acestor coloane, trece prin orificiile bobinei, străbătînd stratul de fire şi se revarsă în exterior în cadă. În drumul său prin bobine, apa fierbinte la 80—95 °C antrenează impurităţile şi în unele cazuri dizolvă monomerii. Temperatura apei de spălare este recomandabil să fie cît mai ridicată, pentru a scurta timpul de spălare şi a produce totodată şi o fixare dimensională mai eficientă.

Firele poliamidice care nu conţin fracţiuni cu masă moleculară mică pentru sortimente mai puţin pretenţioase, nu se spală. Datorită spălării se produce şi îndepărtarea soluţiei de uleiere cu care au fost tratate firele în timpul filării lor. Pentru bunul mers al prelucrărilor textile ulte-

rioare este necesară o nouă tratare a firelor cu agenţi de uleiere, avivare şi agenţi antistatici. Aceasta se realizează fie în instalaţia de spălare, fie la maşinile de rebobinat. Fixarea care se produce concomitent cu spălarea fibrelor este uneori insuficientă şi de aceea anumite fire se supun unei operaţii de fixare propriu-zisă, pentru îndepărtarea cît mai completă a contracţiei, pentru stabilizare dimensională şi fixarea răsucirii. Stabilizarea dimensională se obţine ca urmare a slăbirii tensiunilor interioare ale fibrei, care se produc în timpul filării din topitură sau din soluţie şi în special în procesul de etirare. Scăderea tensiunilor interioare ale fibrei se realizează prin slăbirea forţelor de legătură care se creează între catenele macromoleculare, astfel încît moleculele să poată lua forma care să ducă la cel mai redus potenţial energetic — tensiune internă.

Slăbirea forţelor de legătură dintre macromoleculele polimerului se realizează fie prin umflare, fie prin încălzire. Fixarea numai cu ajutorul agentului de umflare, fără utilizare de temperaturi ridicate, nu se practică. Stabilizarea dimensională a fibrelor sintetice numai cu ajutorul căldurii în mediu uscat se utilizează din ce în ce mai mult.

Agentul de umflare cel mai folosit este apa. Fixarea cu apă la temperatură ridicată se poate face fie cu apă fierbinte, fie cu vapori supraîncălziţi. Stabilizarea dimensională cu apă fierbinte la 90—95 °C se realizează uneori chiar în timpul spălării fibrelor şi duce la contracţii reziduale mari, de pînă la 5%.

Fixarea cu abur supraîncălzit duce la o stabilizare mai intensă şi se realizează într-un timp de 15—30 min, la 120—130 °C. Fixarea cu aer uscat necesită temperaturi mai ridicate, 130—200 °C, deoarece în acest caz lipseşte acţiunea agentului de umflare, lucrîndu-se fără presiune, şi se realizează într-un timp de numai cîteva secunde.

La alegerea procedeului de fixare cu apă fierbinte, abur supraîncălzit sau cu aer cald, se ţine seama că operaţia de fixare-stabilizare trebuie făcută în condiţii mai severe decît acelea la care vor fi supuse fibrele în prelucrările ulterioare. Stabilitatea dimensională, precum şi păstrarea unor calităţi ca : supleţe, tuşeu, capacitate de colorare etc. sînt posibile numai în condiţii mai puţin aspre decît acelea la care s-a făcut fixarea însăşi.

Dacă în timpul unor prelucrări ulterioare se depăşeşte, de exemplu, temperatura de fixare, atunci are loc din nou o contracţie a fibrelor, care înlătură efectele obţinute prin procesul de fixare anterior. Fixarea fibrelor sintetice se poate face în stare de tensiune mai mare sau mai mică sau în stare relaxată.

În vederea utilizării celor două scopuri ale fixării firelor : eliminarea contracţiei şi stabilizarea răsucirii, operaţia de fixare se stabileşte în procesul tehnologic după răsucire şi înainte de rebobinare.

XXVI.9.4. *Stoarcerea, uscarea și condiționarea*

După spălarea firelor sintetice și eventual după avivarea lor, care se realizează uneori în același aparat, firele sînt supuse operației de stoarcere prin centrifugare și apoi uscare.

Realizarea industrială a centrifugării firelor sintetice se face cu ajutorul centrifugelor tip tobă, timp de 3—5 min. Cantitatea de apă după centrifugare este redusă (5—10%). Apoi firele se supun uscării în vederea reducerii conținutului de umiditate de la 5—10%, la 0,5—4%.

Uscarea firelor sintetice se poate face în uscătoare tunel. Bobinele încărcate cu material sînt depuse pe cărucioare speciale și introduse în uscătorul tunel. Durata de uscare variază în funcție de natura polimerului, de grosimea înfășurării pe bobină și de temperatură. În cazul uscării sub vid, durata de uscare se reduce foarte mult.

Condiționarea are loc prin introducerea bobinelor într-o cameră de condiționare cu $\varphi = 65\%$ și temperatură între 18 și 20 °C. Aici odată cu răcirea materialului se produce și o omogenizare a umidității firelor, care are drept urmare o uniformizare, slăbire chiar, a tensiunilor firelor pe bobină.

XXVI.9.5. *Bobinarea și sortarea*

Ultima operație textilă care se aplică firelor sintetice în decursul procesului de fabricație este bobinarea care constă în trecerea materialului de pe bobinele de fabricație (bobina de la răsucit) pe forme, ușurînd transportul către fabricile prelucrătoare textile. Totodată se face un control al calității firelor obținute, prin scoaterea în afara bobinei a tuturor defecțiunilor semnalate ca : noduri, îngroșări de fir, aderență etc. Forma cea mai indicată pentru transportul fibrelor sintetice este aceea pe țevi cilindrice sau conice — conusuri. Există încă forma de țeavă conus-biconus, la care nu este posibilă o deranjare a marginilor înfășurării. Ambele forme, conus și biconus, permit desfășurarea firului în prelucrarea ulterioară, fără nici un inconvenient în cazul unei bobinări bune.

Dispozitivul de tensionare a firului fixează tensiunea și o menține constantă în tot timpul bobinării unui conus. O deranjare a dispozitivului de tensionare, precum și o reglare necorectă duc la obținerea unor bobine necorespunzător înfășurate, care fac inutilizabil firul fie prin înțepenirea țevii pe suport, în cazul unei tensionări prea mari, fie prin deranjarea formei depunerii, în cazul unei tensionări prea slabe.

Tensionarea, o dată fixată, poate fi menținută constantă la unele tipuri de mașini, printr-o viteză de tragere constantă, iar la alte tipuri,

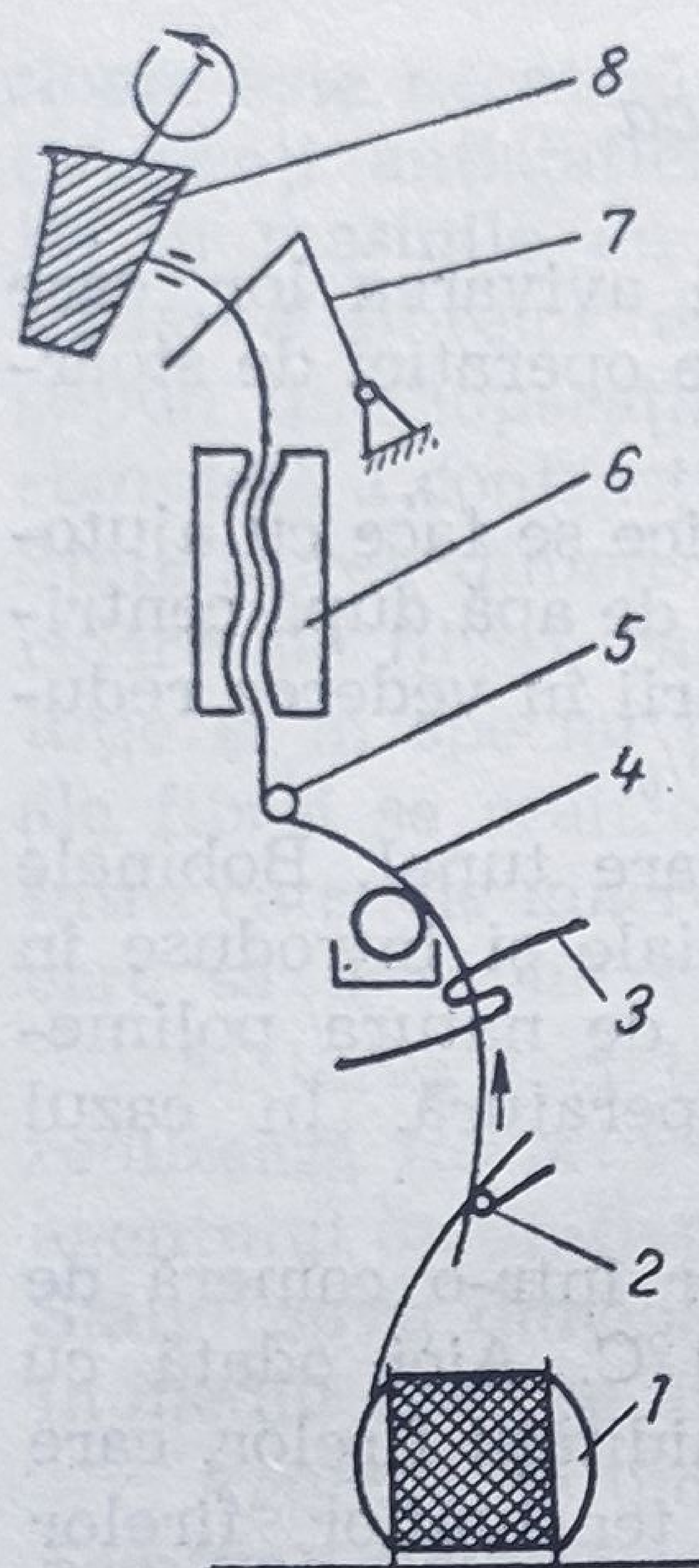


Fig. XXVI.9. Schema maşinii de bobinat în cruce :

1 — bobina de la răsucire; *2*, *5* — conducătoare de fir; *3* — dispozitiv de pretensionare; *4* — rolă de tratare; *6* — dispozitiv de tensionare; *7* — pîrghia de oprire; *8* — bobina conus.

printr-o micşorare a frînării dispozitivului de tensionare a firului în timpul bobinării. În acest caz, maşina nu este prevăzută cu dispozitive speciale de reducere a turaţiei proporţional cu creşterea diametrului înfăşurării. Viteza de tragere a firului la maşina de bobinat variază între 300 şi 400 m/min. Maşina de bobinat pentru firele sintetice cuprinde pînă la 50 de posturi de bobinare (fig. XXVI.9).

Bobinele sînt depuse pe o ramă care se poate afla în funcţie de construcţia maşinii, atît la partea superioară, cît şi la partea ei inferioară. Firul care se deapănă de pe bobina *1* trece printr-un conducător de fir central deasupra bobinei *2*, printr-un dispozitiv de pretensionare cu două bare *3*, care înclină firul spre partea exterioară a unei role *4*, ce se roteşte într-o baie de tratare. Baia de tratare poate fi o baie de avivare sau ancolare. De aici firul trece printr-un dispozitiv de tensionare sistem gratar *6*, peste pîrghia de oprire *7* şi cu ajutorul unui conducător de fir care are o mişcare de dute-vino se înfăşoară pe bobina *8*. Maşina este prevăzută la fiecare post individual cu o pîrghie de oprire care intră în acţiune în cazul întreruperilor de fir şi decuplează angrenajul de rotire al bobinei.

În acest caz factorii care ar produce deranjamente la scoaterea ţevilor (alungire-contracţie) sînt reduşi şi asigură o prelucrare normală. În general trebuie să se evite o umiditate prea mare, precum şi variaţia acesteia, deoarece uscarea urmată de o contracţie a firului va îngreuna scoaterea ţevilor cu material de pe suporturi. În industria fibrelor sintetice în special se recomandă folosirea ţevilor de carton foarte rezistent şi bine impregnat, care să nu permită prea uşor o deformare a ţevii care ar scoate-o imediat din circuit, avînd în vedere proprietatea de contracţie a fibrelor sintetice.

Sortarea este ultima operaţie în fabricaţia fibrelor sintetice şi constă în clasificarea calitativă a fibrelor, avînd în vedere o serie de parametri. Ea se face în tot timpul operaţiilor de fabricaţie. După filare, bobinele se verifică dacă corespund din punct de vedere al fineţii şi cele necorespunzătoare se înlătură, se trece apoi la o selecţionare a fibrelor, avîndu-se în vedere numărul de ruperi de fibre, capete de fir neetirate, ruperi de fir şi titru.

Sortarea definitivă, care duce la clasificarea firelor sintetice în trei sau patru calităţi, se face asupra bobinelor conice.

XXVI.10. Prelucrări speciale pentru fibrele scurte

Prelucrarea textilă a fibrelor scurte se deosebește de a firelor continui prin aceea că nu mai necesită răsuciri și rebobinări, ci necesită doar următoarele operații : încrețirea fibrelor destinate anumitor domenii de utilizare, tăierea fibrelor, defibrarea și ambalarea sub formă de baloturi.

XXVI.10.1. *Încrețirea fibrelor*

Pentru înlăturarea netezimii fibrelor sintetice, în general și în special a celor obținute din topitură (în scopul obținerii unei suprafețe cu oarecare structură asemănătoare fibrelor naturale) fibrele sintetice se încrețesc. Această operație constă în imprimarea de 8—10 ondulații pe centimetru. Fibrele sintetice înlocuitoare de bumbac sau cele care se lucrează în amestec cu el nu se supun încrețirii. Prin această operație se îmbunătățesc condițiile de prelucrare a fibrelor în amestec și se obțin materiale cu valoare de întrebuințare superioară. Încrețirea se aplică fibrelor întinse, fie prin procedee chimice, fie prin procedee fizice.

XXVI.10.1.1. **Procedee chimice de încrețire**

Procedeele chimice mai puțin aplicate constau în tratarea fibrelor tăiate, cu apă caldă, cu anumite soluții de acizi sau de săruri, sau cu solvenți, care prin acțiunea lor superficială asupra polimerului duc la ondularea permanentă a fibrei. Pentru poliamide, rezultate bune dă tratarea cu o soluție de 25% crezol și 1% fenol [28]. Ultimul difuzează și se leagă de poliamidă în mod neegal. După tratare, fibrele se spală cu o soluție alcalină de 1,5% NaOH sau 1,7% KOH la 60 °C.

Pentru a obține o ondulație avansată la fel cu a lînii, fibrele poliamidice tratate cu soluția de fenol se tratează în continuare cu aldehidă formică în mediu alcalin, care reacționînd cu fenolul absorbit la suprafața fibrei, conduce la rășini de tipul fenoplastelor, care dau încrețiturilor stabilitate mare. Fibrele rezultate se vopsesc de două ori mai ușor cu coloranți direcți, de crom și cellitonici. Cu coloranții acizi se vopsesc mai greu.

XXVI.10.1.2. **Procedee fizice de încrețire**

Aceste procedee de încrețire a fibrelor sintetice se pot aplica prin două căi, și anume : încrețirea fibrelor pe valțuri dințate și încrețirea fibrelor prin comprimarea sub formă ondulată. După primul procedeu, cablul de fibre ce vine de la mașina de etirare este condus între două valțuri metalice, dispuse astfel încît dinții valțurilor se întrepătrund, asemănător dinților de la roțile dințate. De obicei valțurile sînt încălzite

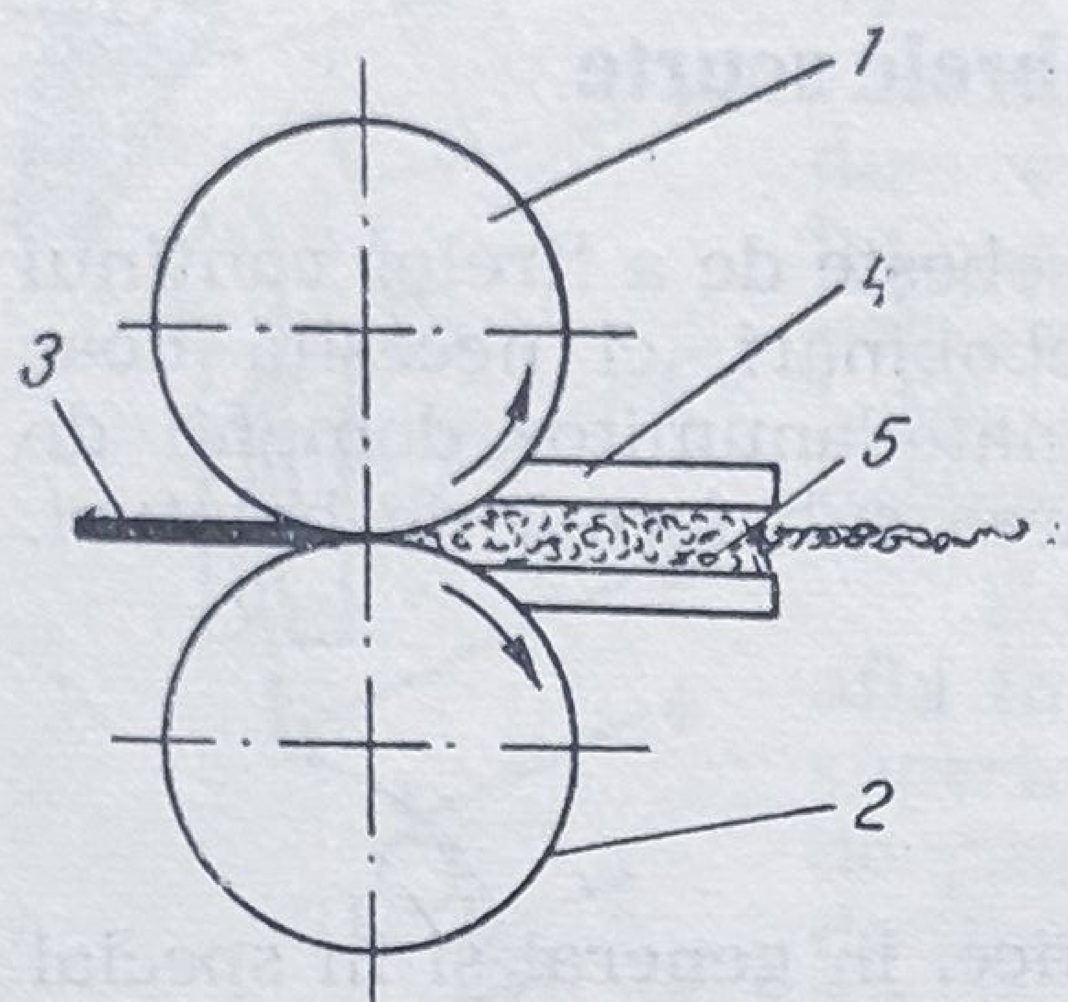


Fig. XXVI.10. Dispozitiv de încreţire a fibrelor :

1, 2 — role de comprimare; *3* — cablu neîncreţit; *4* — canal de încreţire; *5* — cablu încreţit.

la 170—190 °C. Cablul de fibre întins între aceste valţuri este obligat să ia forma ondulată pe care o imprimă acţiunea valţurilor, iar temperatura înaltă la care se lucrează fixează într-o bună măsură încreţirea.

Ondularea fibrelor pe maşina de încreţit prin comprimare se face la rece [27]. În anumite cazuri este necesar să se facă încreţirea la cald. Cablul de fibre întins este condus între două discuri de alimentare care-l introduc sub presiune în canalul de încreţire (figura XXVI.10).

Canalul de încreţire este prevăzut cu o clapetă de închidere, care cu ajutorul unui arc elicoidal închide în permanenţă canalul. Cablul de fibre introdus în canal este obligat să ocupe un volum cît mai mic şi este comprimat în stare ondulată. În momentul în care presiunea cablului de fibre debitate de discurile de alimentare depăşeşte tensiunea maximă la care este reglat arcul, clapeta deschide canalul, iar cablul de fibre încîlcit este aruncat afară. Variaţia numărului de încreţituri care se imprimă fibrelor sintetice prin procedeul fizic, se face prin alegerea unor valţuri cu un număr mai mare sau mai mic de dinţi, în cazul instalaţiilor de încreţire cu valuri, sau prin mărirea sau micşorarea tensiunii de declanşare a arcului elicoidal care ţine închis canalul, în cazul procedeului de încreţire prin comprimare.

Încreţirea fibrelor prin procedee fizice se poate face atît continuu cît şi discontinuu, faţă de încreţirea pe cale chimică care se face discontinuu şi numai asupra fibrelor tăiate.

Încreţirea continuă a fibrelor se face pe dispozitivele respective astfel sincronizate cu agregatul de întindere şi maşina de tăiere, încît cablul de fibre întins este condus direct la maşina de încreţit. La procedeul discontinuu, cablul întins este depus într-o cană, de obicei din aluminiu, iar după încărcarea cărnii, cablul trece pe instalaţia de încreţire. În practica industrială se utilizează procedeele fizice de încreţire, şi în sistem continuu.

XXVI.10.2. *Termofixarea*

După încreţire urmează termofixarea fibrelor care se face atît pentru eliminarea contracţiei, cît şi pentru fixarea încreţirii [27]. Ea are loc în condiţii tehnologice asemănătoare firelor dar uneori se face şi în sistem continuu.

XXVI.10.3. *Tăierea*

Fibrele sintetice, pentru a putea fi folosite ca înlocuitoare de fibre naturale (lînă sau bumbac) sau prelucrate în amestec cu acestea, trebuie să aibă și anumite proprietăți dimensionale ca lungime și grosime. Astfel, pentru fibrele asemănătoare celor de bumbac, se cere o finețe între 1,2—2 den și o lungime de 28—45 mm, iar pentru fibrele asemănătoare celor de lînă, în funcție de scopul utilizării, se produc fibre cu finețe de 3 den pentru stofe fine, pînă la 6 den pentru stofe de uniforme și 7—8 den pentru stofe de mobilă și covoare. Lungimea acestor fibre variază de la 100 mm pentru fibre fine pînă la 60 mm pentru fibre groase. Tăierea fibrelor se face în mod continuu sau discontinuu, după cum cablul de fibre vine continuu din instalația de încrețire, sau discontinuu din căni, — după ce cablul a fost încrețit și termofixat.

Mașina de tăiat fibre (vezi fig. XIII.1) este prevăzută cu o pereche de valțuri de debitare, de obicei cu suprafețele acoperite cu cauciuc și dispozitivul propriu-zis de tăiere, care poate fi format fie din două șaibe pe care se fixează cuțitele, la o anumită distanță unele de altele, fie dintr-un anumit număr de cuțite coaxate în formă de stea și care se rotesc cu o anumită viteză.

Reglarea lungimii de tăiere pe această mașină se realizează prin variația vitezei de tragere a cablului și a vitezei de rotație a cuțitelor la valori bine stabilite.

XXVI.10.4. *Defibrarea*

Aceasta este ultima operație din procesul de obținere a fibrelor scurte și are rolul de separare a fibrelor care s-au aglomerat, eventual în timpul tratamentului de avivare, formînd ghemotoace. Defibrarea se face pe mașini de defibrat similare cu cele întrebuințate în industria de bumbac și denumite „Lupul Crigton vertical". Este prevăzut cu un ax, pe care se fixează un anumit număr de platane, în jurul cărora se găsește un grătar din vergele de formă tronconică. După defibrare fibrele sintetice se asamblează în baloturi de 50—200 kg și se expediază la fabricile de prelucrat.

XXVI.11. **Climatizarea în secțiile de filare și prelucrare textilă**

Pentru asigurarea unei umidități constante fibrelor filate din topitură, în vederea unei bune prelucrări pe mașinile textile, spațiile secțiilor în care se prelucrează fibrele sintetice de la mașina de bobinat din instalația de filare și pînă la secția de ambalaj inclusiv, trebuie să fie condi-

ţionate într-un anumit climat de temperatură şi umiditate a aerului, deoarece există o dependenţă strînsă între umiditatea fibrelor şi cea a mediului ambiant. Condiţiile de climatizare sînt stabilite în funcţie de natura chimică a fibrelor (poliamidice, poliesterice etc.), de specificul secţiei de prelucrare (întindere, răsucire, bobinare etc.), de fineţea elementară şi totală a fibrelor.

În secţia de bobinare se păstrează, în general, o temperatură între 18—20 °C la $\varphi = 50—75\%$. Astfel, în cazul fibrelor pe bază de polihexametilenadipamidă, condiţiile necesare unei bune bobinări în secţia de filat sînt, umiditatea relativă 70—72% şi temperatura 20—22 °C.

Fibrele proaspăt filate se depozitează apoi pentru un anumit timp în spaţii de climatizare, în care, paralel cu omogenizarea umidităţii fibrelor, datorită componenţei de umezire din emulsia de tratare, fibrele suferă şi fenomene de umflare şi contracţie, care sînt influenţate la rîndul lor de condiţiile climatice respective, care afectează într-un sens sau altul capacitatea de întindere a fibrelor.

S-a constatat că menţinerea firelor sintetice în condiţii climatice medii, o anumită durată, între filare şi răsucire, asigură, pe lîngă obţinerea unor bobine de pe care firul să se desfăşoare în condiţii optime, şi o bună capacitate de etirare a firelor.

Durata de climatizare, care are influenţă directă asupra capacităţii de etirare, se stabileşte de la 20 la 36 de ore.

Se recomandă ca firele sintetice neetirate să nu sufere variaţii mari de temperatură şi umiditate şi în special să se evite temperaturi peste 30 sau sub 16 °C şi φ peste 70%. Aceasta are o importanţă cu atît mai mare în cazul fibrelor care conţin şi substanţe cu masa moleculară mică, care în aceleaşi condiţii climatice preiau o cantitate de umiditate din mediul ambiant mai mare decît cea normală — de echilibru —, ceea ce are ca efect mărirea capacităţii de etirare. Aceasta duce la obţinerea unor fire cu caracteristici fizico-mecanice şi fizico-chimice neomogene, greu prelucrabile în industria textilă. De asemenea, climatizarea se impune pentru evitarea contracţiei ireversibile care ar putea avea loc în condiţii necorespunzătoare. În cazul fibrelor sintetice care conţin produse cu grad de polimerizare mic, condiţiile climatice pe tot timpul prelucrării textile sînt menţinute aproximativ constant şi variază între 70 şi 75% φ la o temperatură de 20—22 °C. Este indicat ca umiditatea diferitelor secţii de prelucrare textilă să crească puţin în ordinea tehnologică a fabricaţiei, pentru a obţine o uşoară afînare a înfăşurării, necesară unei perfecte desfăşurări a firului şi paralel cu aceasta şi o scădere considerabilă a încărcării electrostatice acumulate pe fire.

Condiţionarea fibrelor sintetice pune probleme speciale de construcţii ale clădirilor. Secţiile de bobinat din instalaţia de filare, întindere, răsucire şi bobinare sînt construite fără ferestre şi cu pereţi termoizolanţi. Acest gen de construcţie prezintă avantaje economice şi oferă posi-

bilitatea menţinerii cît mai constante a condiţiilor de climă, cu cheltuieli mai reduse. În acest caz, iluminarea secţiilor devine o condiţie esenţială pentru buna desfăşurare a procesului tehnologic, care este cu atît mai importantă cu cît firele au o fineţe mai mare.

XXVI.12. Obţinerea fibrelor poliamidice pentru reţele cord

Firele sintetice poliamidice sînt utilizate din ce în ce mai mult la fabricarea firelor cord pentru anvelope. Avînd proprietăţi deosebit de importante ca : rezistenţe mari la rupere, la frecare, la îndoiri repetate, prezintă o serie de caracteristici foarte bune pentru folosirea în industria cordului. Totuşi alungirea mare a fibrelor poliamidice, datorită termoplasticităţii polimerului la temperatură nu prea înaltă, scade mult rezistenţa firelor la cald.

XXVI.12.1. *Tehnologia fabricării firelor cord*

Pentru fabricarea firelor cord sînt necesare următoarele operaţii : filarea, prerăsucirea, etirarea, răsucirea, cablarea, întinderea suplimentară la cald, fixarea, cablarea.

Filarea firelor poliamidice pentru cord se face în acelaşi mod ca şi pentru mătasea poliamidică. Pentru obţinerea unor rezistenţe mari se utilizează polimeri cu viscozitate specifică, pînă la 2,8—3. Deoarece titrul de filare al firelor pentru cord variază de la 800 la 1 000 denieri, maşina de filat trebuie să fie prevăzută cu dispozitive de topire cu productivitate mare, respectiv de 100—150 g/min.

După filare şi condiţionare, firele sînt prerăsucite, obţinîndu-se o micşorare a numărului de ruperi de filamente, în timpul întinderii puternice la rece. Întinderea la rece a firelor cord se face cu 400% şi chiar mai mult, apoi se răsucesc cu 80—100 răs/m. Firele poliamidice cu titrul de circa 200 den sînt multiplicate de 4—5 ori, obţinîndu-se un fir de circa 800—1 000 den, care se răsuceşte cu 500 răs/m. Etirarea la cald se execută asupra firului de 800—1 000 den, în raport de 140%, încălzirea firului făcîndu-se fie cu ajutorul băilor de metal Wood, fie cu aer cald la temperatura de 190 °C.

În vederea micşorării contracţiei şi reducerii alungirii firului de 800—1 000 den, acesta se fixează sub tensiune la temperatura de 150—170 °C. Tensionarea firului se realizează printr-o uşoară etirare în timpul fixării, cu 105%. Ultima operaţie pentru obţinerea firului cord este multiplicarea cu trei şi răsucirea firului rezultat, cu 350—440 răs/m în S. În tabelul XXVI.2 se prezintă caracteristicile tehnice ale cordului poliamidic.

TABELUL XXVI.2

Caracteristicile tehnice ale cordului poliamidic

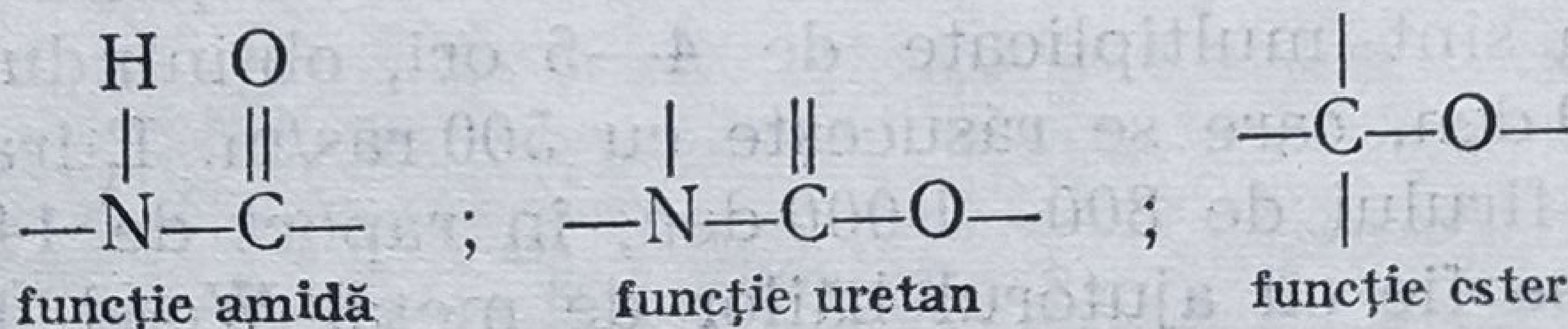
Caracteristici	Valoarea
Titlul şi construcţia, în den (cablat în 2)	840/2
Răsucituri pe m	470/470
Rezistenţa la rupere (minimum), în kgf/mm²	12,50
Alungiri la rupere (maximum), în %	20
Întindere la efortul de 4,5 kg, în %	3,5
Rezistenţă relativă la compresiune, în kgf/mm²	40
Alungire elastică la efortul de 4,5 kg, în %	8,5
Rezistenţă relativă la îmbătrînire, (minimum), în %	95
Contracţie la 150° C (maximum), în %	3
Oboseală la îndoire (minimum), în %	50 000
Oboseală la compresie, în %	100

În unele procedee tehnologice se obişnuieşte ca fixarea să se facă asupra firului final sau asupra reţelei cord. Procedeul de termofixare rămîne neschimbat şi impregnarea firului se face cu triizocianaţi. Rezistenţa firului de cord astfel obţinut este de 6—8 g/den şi alungirea de 12—20%.

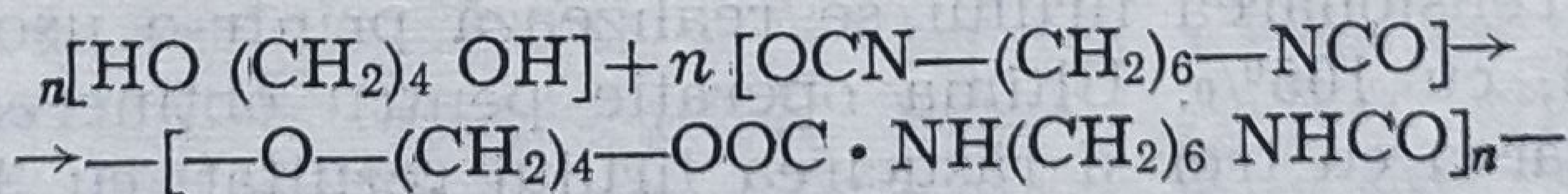
La Combinatul de fibre sintetice Săvineşti se produc fire cord relon cablate, în bobine de mare greutate, ţesute ca reţele cord din fire de 840 den, 1 260 den sau 1 680 den.

XXVII. Fibre de poliuretani

Poliuretanii sînt substanţe macromoleculare în a căror catenă principală alternează grupări funcţionale uretanice între radicalii organici : —[—HN—CO—O—R—]$_n$—.El ocupă din punct de vedere funcţional [29] un loc intermediar între poliamide şi poliesteri.



Poliuretanii liniari sînt compuşi macromoleculari obţinuţi prin acţiunea diizocianaţilor cu glicolul [30]. De exemplu, prin policondensarea *1,4*-butandiolului şi hexametilen-diizocianatului se obţine perlonul U :



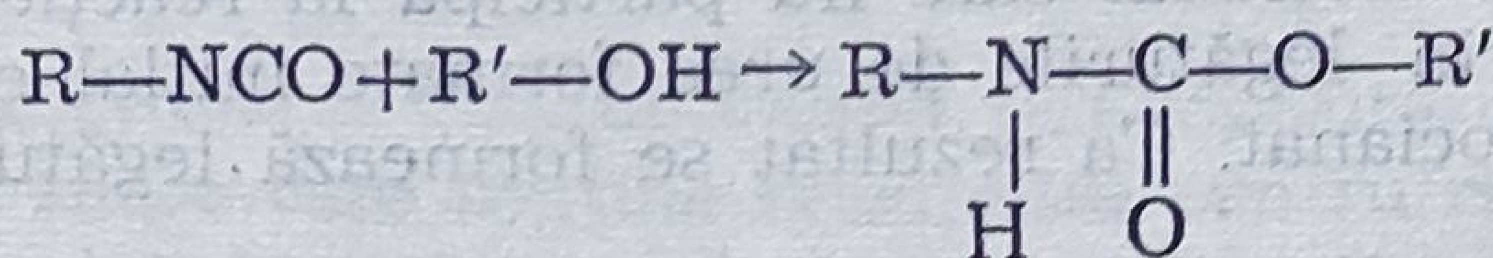
$$_n[HO\,(CH_2)_4\,OH] + n\,[OCN—(CH_2)_6—NCO] \rightarrow$$
$$\rightarrow —[—O—(CH_2)_4—OOC \cdot NH(CH_2)_6\,NHCO]_n—$$

care se întrebuinţează pentru obţinerea de monofilamente, lacuri şi diverse mase plastice, folosindu-se mai puţin pentru prelucrarea sub formă de

fibre poliuretanice decît poliamidele ; deoarece cristalizează foarte repede şi monofilamentele se etirează greu. În ultimii ani s-a pus la punct metoda de obţinere plecînd de la poliuretani, a unor tipuri noi de fibre sintetice, care se caracterizează printr-o elasticitate mare şi sînt cunoscute sub denumirea de fibre elastomere, deşi ele ar putea fi denumite fibre elastice de tip „spandex" [31]. Spandexul este o fibră elastică cu proprietăţi asemănătoare cauciucului şi se obţine printr-o reacţie de poliadiţie între un poliester sau polieter şi un poliizocianat. În reacţie se introduce şi o a treia componentă cu mai mult de două funcţiuni, care are ca scop reticularea structurii polimerului. Gradul de reticulare determinat prin legături covalente între catenele liniare şi prin legături de hidrogen, influenţează proprietăţile elastice şi celelalte proprietăţi mecanice. Pentru scopuri textile se preferă firele Spandex cu o alungire la rupere de 700—750% şi cu o deformare permanentă după etirare şi relaxare în condiţii standard, de aproximativ 15%. Pentru a obţine produse macromoleculare cu elasticitate mare la alungire reversibilă, se formează o reţea tridimensională cu segmente moi (cu structură amorfă şi temperatură de topire joasă), care copolimerizează cu segmente dure (cu structură cristalină şi temperaturi de topire înalte). Cînd se aplică sarcina de tracţiune la o astfel de reţea, segmentele moi se întind şi se orientează, în timp ce punctele fixe ale legăturilor cu segmentele dure împiedică alungirea plastică şi asigură revenirea elastică a reţelei la dimensiunile iniţiale imediat după retragerea sarcinii.

XXVII.1. Formarea polimerilor tip Spandex

Una din metodele cele mai obişnuite de legare a segmentelor tari şi moi pentru obţinerea unui polimer se realizează prin formarea legăturilor uretanice. Deşi se cunosc mai multe metode posibile de formare a legăturilor uretanice, metoda preferată constă în reacţia dintre izocianat şi grupele hidroxilice :

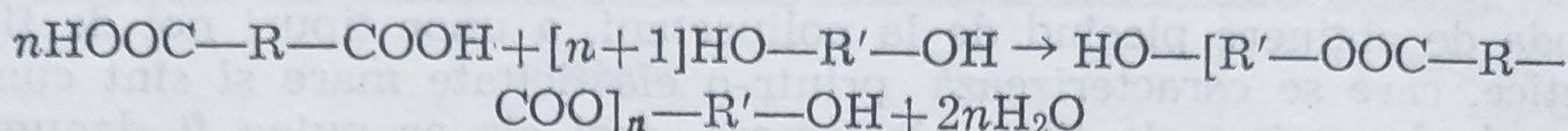


$$R{-}NCO + R'{-}OH \rightarrow R{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}O{-}R'$$

R şi R′ reprezintă fie grupe alchilice, fie grupe arilice.

Prepararea segmentului moale este prima fază în sinteza unui polimer Spandex, şi pentru obţinerea segmentului moale, cu caracter de cauciuc se folosesc două clase de compuşi macromoleculari : poliesterii şi polieterii. Materialele necesare sînt polimeri cu masa moleculară mică (500—4 000), cu grupe hidroxilice reactive la fiecare extremitate. Aceşti aşa-numiţi macroglicoli se pot obţine prin metode obişnuite de polimerizare.

Poliesterii se obţin prin condensarea acizilor dicarboxilici cu un mic exces de glicoli :



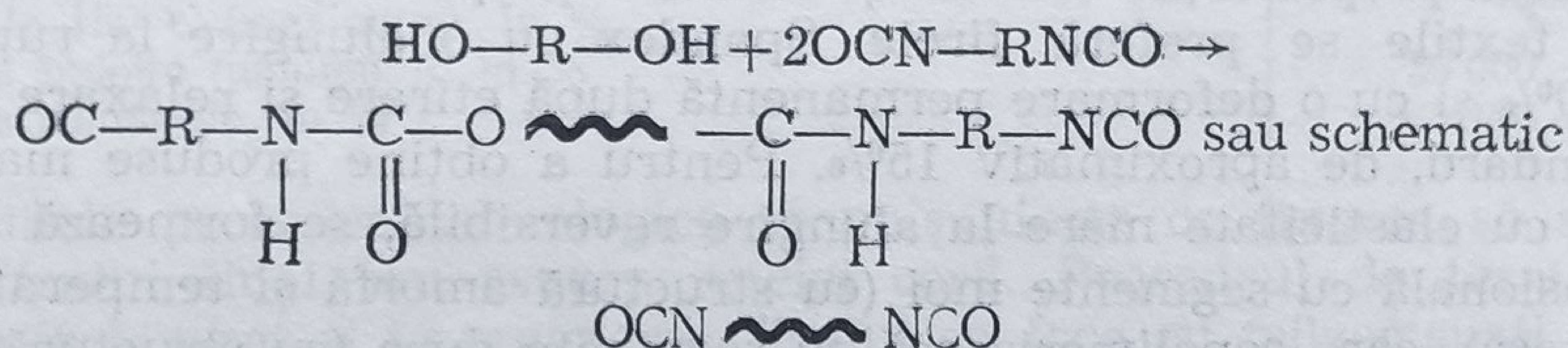
$$nHOOC{-}R{-}COOH + [n+1]HO{-}R'{-}OH \rightarrow HO{-}[R'{-}OOC{-}R{-}COO]_n{-}R'{-}OH + 2nH_2O$$

Polieterii se obţin prin polimerizare cu deschidere de inel a epoxizilor sau eterilor ciclici



$$(n+1)R{-}CH_2O + HOH \rightarrow HO{-}[R{-}CH_2O]_n{-}R{-}CH_2OH$$

Faza următoare constă în combinarea unei molecule poliester cu 2 molecule diizocianat ducînd la formarea de macrodiizocianaţi (segmente moi) :

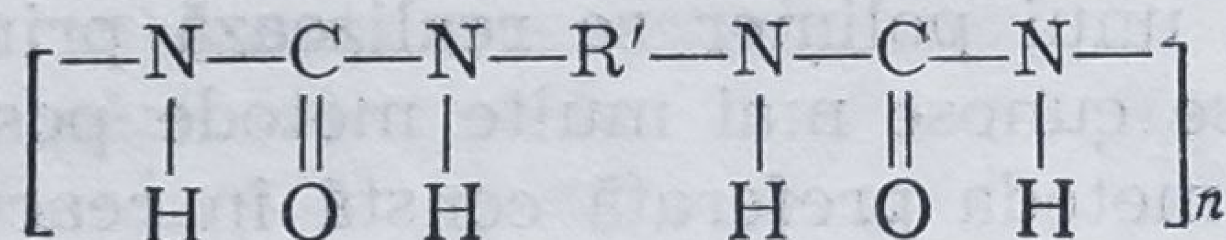


Cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind poliesteri cu masa moleculară de circa 2 000, astfel încît masa moleculară a polidiizocianaţilor să fie de 4 000—5 000.

Din astfel de macrodiizocianaţi, în faza finală de sinteză se pot obţine elastomeri propriu-zişi prin copolimerizarea cu segmente dure pe diferite căi, fie prin acţiunea diaminelor, fie prin acţiunea alcoolilor bifuncţionali.

XXVII.1.1. *Acţiunea diaminelor*

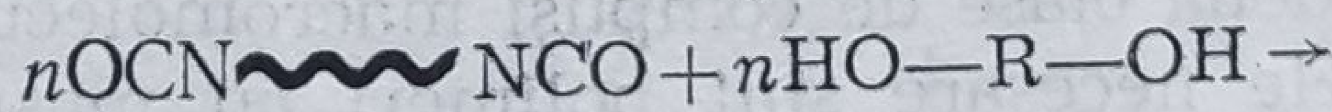


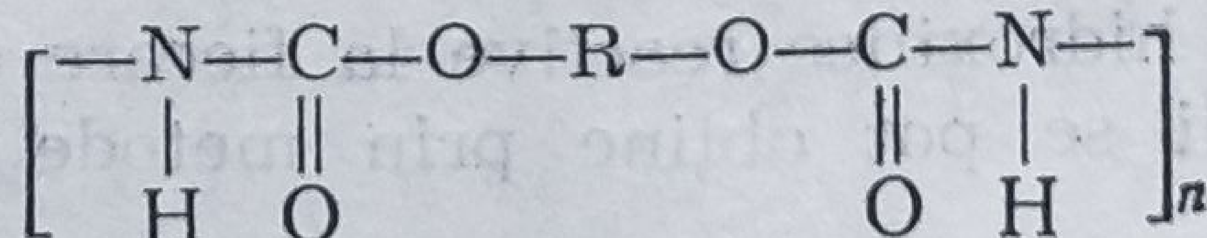


Excesul de macrodiizocianat care nu participă la reacţie produce reticularea catenelor prin legăturile de uree formate iniţial care sînt reactive faţă de grupele izocianat. Ca rezultat se formează legături biuretice.

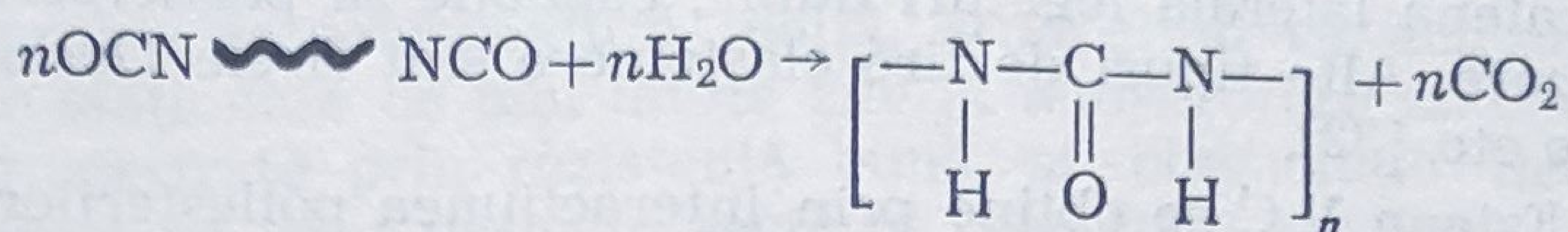
XXVII.1.2. *Acţiunea alcoolilor bifuncţionali*

Cantitatea de glicol care ia parte la reacţie trebuie să fie mai mică decît este necesar, pentru saturarea completă a izocianatului.





Apa poate fi de asemenea folosită drept modificator de lanţ.



Această reacţie formează numai un singur grup de uree pentru fiecare două grupe de izocianat şi formează bioxid de carbon drept produs secundar. Degajarea gazelor în cursul creşterii catenei poate fi avantajoasă în procesul de fabricare a spumelor poliuretanice, însă în general nu se recomandă la fabricarea fibrelor elastice. Obţinerea fibrelor elastice este posibilă prin filarea lor din soluţii corespunzătoare.

XXVII.2. Filarea

XXVII.2.1. *Filarea uscată*

Această filare se face din soluţie de 15—30% polimer într-un solvent polar ca dimetilformida, dimetilacetamida sau dimetilsulfoxidul. La ieşirea din nişa de filare fibrele sînt uscate în stare încă lipicioase ca şi fibrele de cauciuc şi numai după un tratament cu apă sau talc pot fi bobinate. Viteza de filare este de 300 m/min, şi fibrele au titrul elementar cuprins între 1—30 den.

XXVII.2.2. *Filarea umedă în baie de precipitare apoasă*

În urma acestei filări se obţin fibre mai slabe din punct de vedere al proprietăţilor elastice, faţă de cele filate uscat.

XXVII.2.3. *Filarea chimică*

După acest procedeu se filează soluţia sau topitura de macrodiizocianat într-o baie de filare care conţine reactantul pentru reacţia de creştere a lanţului macromolecular, cum ar fi diamina. Reacţia are loc imediat şi se desăvîrşeşte printr-o prelucrare ulterioară a fibrelor [32, 33].

XXVII.3. Varietăţi comerciale de fire poliuretanice

Dintre firele poliuretanice obţinute prin filarea uscată din solvenţi polari face parte fibra denumită Lycra, iar prin filare chimică fibra Vyrenne. Fibra I la care procesul de reticulare are loc prin vulcanizare

se obţine din polimerizarea poliuretanului cu alcooli bifuncţionali care conţin în catena laterală legături duble, capabile să participe în procesul de vulcanizare. Alte tipuri de fire elastomere sînt firele Dorlasten, Glospan, Salane etc. [32].

Fibra Estana V C se obţine prin interacţiunea poliesterilor cu o cantitate determinată de diol şi o cantitate echivalentă de difenilmetandiizocianat.

XXVII.4. Proprietăţi şi întrebuinţări ale fibrelor poliuretanice

Monofilamentele poliuretanice prezintă o stabilitate mai bună la lumină comparativ cu cele poliamidice. La monofilamentele pentru perii lungimea de rupere atinge 36—40 km, alungirea nu trece de 10—12%; greutatea specifică este de 1,5 g/cm^3 şi temperatura de topire de 183 °C. Principalele proprietăţi ale firelor elastomere pot fi concretizate în următoarele [34] : alungire foarte ridicată, care funcţie de tipul firului variază între 500—800%; rezistenţa relativ redusă. Dacă rezistenţa se măsoară raportată la firul în stare întinsă, în care de fapt se prelucrează firul elastomer, atunci în firul respectiv se obţin rezistenţe relativ mari. Rezistenţa firului, raportată la firul în stare întinsă, este comparabilă cu cea a fibrelor sintetice rezistente, găsindu-se între 4—7 g/den; proprietăţile elastice se bazează pe structura macromoleculară caracteristică a firelor poliuretanice; proprietăţile termoplastice permit modificarea proprietăţilor firelor sub acţiunea temperaturii. Modificări simţitoare se pot obţine prin întinderea de 200—300% şi finisarea produselor la temperatura de 90 °C, durata de tratare fiind în funcţie de tipul firelor; rezistenţa la îmbătrînire corespunde cerinţelor generale impuse de articolele pentru îmbrăcăminte. Trebuie însă reţinut că firele poliuretanice sînt mult mai sensibile la influenţa luminii, decît alte fibre textile. Totuşi, această rezistenţă redusă la acţiunea luminii nu influenţează în mod negativ posibilităţile de utilizare a firelor elastomere, întrucît în mod obişnuit ele sînt acoperite de alte tipuri de fibre textile, nefiind deci expuse acţiunii directe a luminii. Rezistenţa firelor elastomere faţă de diverse produse chimice variază în funcţie de tipul firului respectiv. În general, ele rezistă la procesele hidrolitice utilizate în mod obişnuit la finisare, cît şi la acţiunea uleiurilor şi grăsimilor în general. Rezistenţa la alcalii în special, timp mai îndelungat şi temperaturi mai ridicate este redusă şi la fel rezistenţa la soluţii concentrate de albire, (hipoclorit).

Întrucît proprietăţile firelor elastomere se deosebesc în multe privinţe de cele ale fibrelor textile clasice, aşa cum s-a arătat, a fost necesară elaborarea unor noi metode de analiză corespunzătoare. Firele elastice poliuretanice permit difuzarea apei şi a coloranţilor, vopsindu-se uşor cu coloranţi uzuali. Articolele textile care sînt apretate cu materii adezive pe bază de poliuretani sînt stabile la spălat şi călcat. Nu este necesară

o policondensare la temperatură înaltă, știut fiind că acțiunea are loc deja după o staționare de mai multe zile la temperatura ambiantă. Firele elastice caracterizate prin rezistență bună și elasticitate deosebită își găsesc utilizări pe de o parte în sectorul care folosește firele de cauciuc vulcanizat și în sectorul de tricotaje extensibile în general. În comparație cu firele de cauciuc vulcanizat, firele elastice din poliuretan prezintă următoarele avantaje importante la utilizarea lor în industria textilă: tenacitate de 2—3 ori mai mare, uniformitatea fineței firelor mai bună, posibilitatea utilizării unor fire mai subțiri, rezistențe bune la frecare și îndoiri repetate, rezistență bună la uleiuri și capacitate tinctorială bună. Datorită proprietăților lor remarcabile, fibrele elastice au anumite domenii specifice de utilizare. Deosebit de interesantă este utilizarea lor la confecționarea părților extensibile ale diferitelor confecții de tricotaje, ca și la confecționarea în întregime a unor tricoturi cu destinație specială, cum ar fi tricoturile chirurgicale și îndeosebi la corsete.

Probele de laborator indică pentru tricoturi din fibră Lycra o durabilitate de 10 ori mai mare, în comparație cu cele de cauciuc. Ele se folosesc la confecționarea produselor elastice, fie protejate la suprafață de un strat de fire de altă natură, fie neacoperite, datorită faptului că au culoarea albă și tenacitate bună, rezistență la frecare și proprietăți tinctoriale deosebite.

Firele poliuretanice elastomere prezintă proprietăți elastice asemănătoare cu ale firelor de cauciuc, avînd în același timp și alte proprietăți fizico-mecanice mult superioare.

Datorită diferențelor între caracteristicile diferitelor fire elastomere, ele nu pot fi înlocuite unele cu altele fără măsuri speciale. Caracteristicile specifice ale fiecărui fir elastomer trebuie luate în considerație la producerea mărfii crude, finisării și confecționării.

În ceea ce privește sistemele de producere a firelor textile cu elastomeri, se menționează [34]:

— Sistemul filării, la care se reunește un fir elastomer cu fibre de diferite tipuri. În acest caz se alimentează în mod obișnuit un semitort de o anumită finețe în trenul de laminat al unei mașini de filat cu inele și după laminarea semitortului înșiruirea este reunită cu firul elastomer, care este alimentat direct la perechea de cilindri debitori ai trenului de laminare, asigurîndu-se înfășurarea uniformă a fibrelor din semitortul respectiv în jurul firului elastomer. În cazul de față firul final se numește fir cu miez. Un proces oarecum asemănător se poate realiza și la mașina de răsucit.

— Sistemul de înfășurare, un sistem cu totul diferit de cel prezentat mai sus, se realizează cu ajutorul unor mașini speciale, la care firul elastomer trece printr-un fus gol în interior, fără să fie torsionat. Firul de înfășurare, care se găsește pe un format așezat pe fusul menționat mai înainte se înfășoară în jurul miezului de elastomer. La acest sistem

de înfăşurare în jurul firului elastomer, adică în jurul miezului respectiv, se înfăşoară fire filate sau fire filamentare. Caracteristic pentru acest procedeu este faptul că miezul de elastomer nu este răsucit. Această maşină de înfăşurare s-a utilizat iniţial într-o variantă constructivă asemănătoare în industria producătoare de fire de cauciuc. În cadrul acestui sistem se folosesc şi maşini de răsucit în etaje.

Acoperirea miezului elastomer cu fibre sau firul de înfăşurare este condiţionată de produsul respectiv care urmează să fie realizat din aceasta. Pentru marea majoritate a produselor este importantă realizarea unei acoperiri uniforme.

Fără îndoială că cel mai simplu şi cel mai răspîndit sistem de realizare a firelor cu miez, respectiv a firelor elastomere în jurul cărora se înfăşoară fibre de diferite tipuri, este cel care se poate realiza la maşina de filat cu inele, cu anumite adaptări, în cazul cînd nu există posibilitatea de a utiliza maşini construite special pentru acest scop.

Domeniile de utilizare a firelor elastomere devin tot mai largi produsele fiind apreciate de consumatori, cu toate că au un preţ relativ ridicat.

În general, produsele realizate cu ajutorul firelor elastomere asigură un confort mărit faţă de articolele elastice realizate din fire uzuale. Deci ca o linie generală trebuie arătat că utilizarea acestor fire este recomandabilă acolo unde elasticitatea se îmbină cu necesitatea realizării unui grad superior de confort [35].

Utilizînd textile clasice, îmbrăcămintea confecţionată trebuie să fie destul de largă pentru a asigura confortul respectiv. La firele elastomere confortul necesar se realizează datorită caracteristicilor specifice, adică elasticităţii mari a firelor respective. Produsele tricotate clasice sînt elastice. Această elasticitate este însă temporară în funcţie de firul utilizat. Datorită acestui fapt utilizarea firelor elastomere în domeniul tricotajelor asigură crearea unor serii de produse cu caracteristici îmbunătăţite, permiţînd pe lîngă o purtare mai plăcută şi un confort mărit, o mulare mai bună a produselor pe corp. De asemenea, datorită elasticităţii, respectiv extensibilităţii produselor, în sectorul tricotajelor se poate realiza o reducere maximă a numărului de sortimente [36].

Domeniile de utilizare în funcţie de tipul acestora şi sistemul de producere sînt următoarele: firele cu miez realizat la maşinile de filat cu ineluşe, se utilizează la producerea ciorapilor, lenjeriei de corp, puloverelor, şosetelor, ciorapilor-chilot, îmbrăcămintei exterioare, stofei de mobilă etc. Sistemul de „înfăşurare" se utilizează în special acolo unde este necesară o prindere bună şi uniformă sau o alungire mare. De exemplu, firele realizate la maşina de înfăşurare cu fus gol în interior, din fire elastomere, cu fineţea de la 20 la 2 240 den, se utilizează la producerea ciorapilor medicinali (din fire fine); a produselor de corsetărie (din fire medii) şi a diferitelor benzi şi bandaje elastice (din fire groase).

Firele realizate la mașina de răsucit cu etaje, la care se utilizează în mod obișnuit firul de 70 den, se întrebuințează în special la produse destinate unei game largi de ciorapi și articole de schi.

XXVIII. Fibre poliesterice

XXVIII.1. Aspecte generale

Poliesterii și anume polietilentereftalatul (PET) ocupă un loc important în industria polimerilor filabili, datorită faptului că din el se obține un larg sortiment de fibre și fire textile, fire de înaltă rezistență și monofilamente, întrebuințate, atît în sectorul textil, cît și în cel tehnic. Această situație favorabilă a PET-ului se datorează, în afară de accesibilitatea materiilor prime, posibilităților extrem de largi de a varia configurația lui fizică exprimată în mod uzual prin noțiunile de ordonare și orientare [37].

În literatura de specialitate există mult material bibliografic referitor la chimia și tehnologia fibrelor poliesterice [38, 40] în limbi străine și în curs de editare în limba română [41]. Ca urmare, deși acest tip de fibre este de mare actualitate, vom expune doar rezultatele mai importante asupra studiului interdependenței între structura chimică a polimerului și tehnica de prelucrare, apoi între structura și proprietățile fibrei. Mai prezentăm firele tehnice pentru anvelope, comparîndu-le cu alte fibre textile utilizate în acest scop [42].

XXVIII.1.1. *Structura chimică a fibrelor poliesterice*

PET-ul se obține prin transesterificarea dimetiltereftalatului sau esterificarea directă a acidului tereftalic cu etilenglicol, urmată de policondensare pînă la masa moleculară dorită. Molecula posedă un grad înalt de simetrie, iar masa moleculară uzuală se situează între 20 000 pentru fibre cu efect pilling redus și 54 000 pentru fire supercord. Grupele terminale ale moleculelor sînt hidroxilice și carboxilice. Această structură chimică a poliesterului influențează comportarea lui în fazele ulterioare ale proceselor de prelucrare și în sectoarele de utilizare. Viscozitatea topiturii care depinde de masa moleculară determină procesul de orientare din timpul filării și etirării. Masa moleculară și orientarea sînt factori decisivi în fenomenul de cristalizare care are loc în timpul tratamentelor termice. Configurația fizică rezultată în acest mod este răspunzătoare pentru o serie de proprietăți ale fibrelor, cum ar fi vopsirea cu coloranți de dispersie, proprietățile mecanice și comportarea la contracție.

XXVIII.1.2. *Structura fizică*

Modificarea stării de ordonare şi orientare a macromoleculelor se datoreşte mobilităţii segmentelor moleculare. Gradul de transformare de ordinul II al PET-ului depinde în mare măsură de orientarea segmentelor din regiunile necristaline şi de gradul de ordonare al fibrei. Pentru studiul configuraţiei şi modificărilor structurale s-au folosit fibre poliesterice cu un indice de refracţie de $2,7 \cdot 10^{-3}$ etirare de 3—5 ori. Metodele de cercetare aplicate fiind densitatea fibrelor, semilăţimea ecuatorială a refluxului 010, indicele de dublă refracţie, modulul sonic, diagrame Roentghen de difuzie sub unghi mic şi difuzie sub unghi mare. Toate aceste valori au fost măsurate în funcţie de variaţia gradului de etirare.

Cu mărimea gradului de etirare, densitatea creşte şi continuă să crească prin tratare termică. Această modificare a densităţii este atribuită unei creşteri corespunzătoare a cristalinităţii.

Variaţia semilăţimii ecuatoriale a reflexului 010 arată în cazul de faţă că prin etirare apare o scădere a dimensiunii cristalitei perpendiculare pe axa fibrei, iar prin tratare termică are loc o revenire.

Indicele de dublă refracţie precum şi modulul sonic cresc pe măsură ce creşte gradul de etirare, care aşa cum s-a arătat, provoacă o creştere a stării de ordonare şi de orientare a fibrei. Cu gradul de etirare, modulul sonic prezintă aceeaşi variaţie ca inversul titlului.

Din diagramele de difuzie sub unghi mic, s-a constatat că distanţa punctelor de maximum de difracţie măsurată pe o paralelă la linia ecuatorială orizontală creşte cu creşterea gradului de etirare şi scade cu ridicarea temperaturii de la tratarea termică. Intensitatea interferenţelor variază în sens contrar, scade cu creşterea etirării şi creşte cu temperatura termotratării. Pentru explicarea acestor diagrame s-a recurs la un model în care firul de PET este repartizat prin straturi plane cu densităţi diferite de electroni. Poziţia stratului este definită prin unghiul de orientare (unghiul făcut de direcţia planului cu axa fibrei). Distanţa dintre plane se calculează uşor aplicînd legea lui Bragg.

Studiind variaţia acestor valori specifice stării de ordonare şi orientare a structurii în raport cu etirarea, s-a văzut cu surprindere că unghiul de orientare se micşorează cu creşterea gradului de etirare şi creşte cu temperatura de la termotratare. La fel se întîmplă cu amplitudinea densităţii de electroni care defineşte intensitatea reflexelor. Aceasta înseamnă că planele care formează straturile, se rotesc în jurul axei fibrei în timpul etirării. Rotirea are loc prin procese de alunecare în interiorul stratului, axa moleculei rămînînd paralelă cu axa fibrei. Fenomenele structurale care apar în fibră la etirare şi termotratare nu sînt identice, prin termotratare se revine parţial la starea iniţială.

XXVIII.1.3. *Proprietățile de vopsire a polietilentereftalatului*

La vopsirea fibrelor PET s-au făcut unele observații de importanță deosebită pentru relațiile tratate mai sus. Acestea se referă în special la capacitatea de absorbție a fibrelor pentru coloranții de dispersie. Ea scade cu creșterea gradului de etirare, scade de asemenea cu ridicarea temperaturii de termofixare pînă la o anumită limită, ca după depășirea temperaturii de 180 °C să înceapă din nou să crească. Capacitatea de absorbție pentru coloranții de dispersie poate fi îmbunătățită prin utilizarea de agenți de pătrundere (carrier) și prin ridicarea temperaturii precum și prin varierea componenței diolice sau acide. Cercetătorii caută să interpreteze și să explice aceste observații pe baza celor stabilite mai sus. Pentru studiu s-a ales drept colorant de referință Samaronblau FBL și, în funcție de raportul de etirare, s-a reprezentat concentrația de saturare C_∞, coeficientul de difuzie D și încă o mărime calculată din $C_\infty \sqrt{\Delta}$ care definește timpul de vopsire teoretic necesar atingerii unei anumite concentrații de colorant în fibră.

Cu creșterea gradului de etirare, concentrația de saturare scade în linie dreaptă, coeficientul de difuzie scade neliniar, pe cînd timpul de vopsire crește după o curbă (neliniar). Variația lui C^∞ și D este legată de orientare prin relații foarte complexe. Modificările structurii secundare se datoresc mobilității segmentelor moleculare din regiunile necristaline (creșterea lui T_g cu gradul de orientare).

Creșterea capacității de absorbție prin folosirea de agenți de pătrundere sau ridicarea temperaturii este explicată prin modificări ale cristalinității manifestate în schimbarea distanței între pozițiile maximelor de difracție, variația unghiului de orientare și mai cu seamă a intensității interferențelor de raze Roentghen.

Alt mod de a influența capacitatea de absorbție a fibrelor PET este folosirea de copoliesteri. Prin introducerea de mici cantități de alți dioli sau biacizi, crește afinitatea tinctorială pentru coloranții de dispersie. Prin aceste modificări se urmărește scăderea punctelor de transformare de ord. II din fibra etirată fără ca temperatura de topire să scadă prea mult și proprietățile finale ale fibrei nu trebuie să fie influențate în mod defavorabil. Folosind pentru modificare componente cu alte grupe funcționale ca de exemplu : sulfonat, sulfinat, sulfonă, esteri sulfonici, fosfonat sau fosfinat se îmbunătățește afinitatea pentru coloranți cationici, iar cu grupe aminice pentru coloranții anionici. Modificările cu amine nu au căpătat încă utilizări tehnice deoarece la temperatura de filare apar colorări și descompuneri.

Din cele de mai sus, se vede că fenomenul de difuzie a colorantului în fibrele PET este în întregime determinat de structura lor fizică. Orientarea segmentelor moleculare din regiunile necristaline, mobilitatea lor și

starea structurii secundare sînt parametri decisivi ai coeficientului de difuzie. La rîndul lor, ei sînt o consecinţă a aranjamentelor moleculare şi a condiţiilor de etirare şi fixare.

XXVIII.1.4. *Proprietăţile mecanice*

Din punct de vedere al caracteristicilor mecanice, fibrelor PET li se impun cerinţe foarte diverse. Pentru supercord sînt necesare greutăţi moleculare mari, rezistente şi modul înalt, pentru fibre cu pilling redus se cer mase moleculare mici, rezistenţă scăzută la îndoiri repetate. Cel mai bine este pusă în evidenţă legătura dintre structură şi proprietăţile mecanice prin confruntarea spectrelor Roentghen cu diagramele efort-alungire ale celor două cazuri extreme. Supercordul se caracterizează printr-o structură secundară bine definită şi posedă o densitate foarte înaltă, pe cînd la fibrele cu pilling redus, structura secundară este mai puţin vizibilă. Diferenţelor de structură le corespunde pe curba efort-alungire diferenţe de rezistenţă.

Măsurînd indicele de rupere prin care se determină rezistenţa la îndoiri repetate, în funcţie de variaţia etirării la o fibră cu pilling redus ($M=28\,000$), s-a găsit că acest indice creşte odată cu gradul de etirare şi scade cu temperatura de la termofixare. Corelarea negativă între indicele de rupere pe de o parte, cu unghiul de orientare şi intensitatea interferenţelor de unghi mic pe de altă parte este explicată prin procesele de alunecare ireversibile care au loc în timpul solicitării la îndoiri repetate, procese care la depăşirea punctului de curgere inferior de pe diagrama efort-alungire iau naştere în regiunile necristaline, iar prin depăşirea punctului de curgere superior apar în porţiunile cristaline. Aceste alunecări duc la micşorarea greutăţii moleculare, la neomogenitatea densităţii şi la ruperea fibrei. Este cunoscut faptul că se îmbunătăţeşte rezistenţa la pilling a ţesăturilor prin termofixare sau vopsire la temperatură ridicată.

Strînsa corelaţie între configuraţia structurii secundare şi comportarea efort-alungire a fost demonstrată prin exemple la diferite rapoarte de etirare. Pe curbele respective apare un palier, a cărui lungime poate fi considerată ca fiind subordonată proceselor de alunecare din cristalite şi în esenţă determină alungirea la rupere. Scăderea lungimii palierului merge paralel cu scăderea unghiului de orientare şi a intensităţii interferenţelor de unghi mic.

XXVIII.1.5. *Capacitatea de contracţie*

Capacitatea de contracţie a fibrelor PET etirate poate fi micşorată prin termofixare în asemenea măsură încît să corespundă stabilităţii dimensionale din orice domeniu de folosire. Pe de altă parte însă, în cazuri

că îndesirea vălurilor sau pîslelor precum și la obținerea fibrelor voluminoase prin amestec de fibre cu contracție înaltă și fibre cu contracție normală, se cere capacitate mare de contracție. Fibrele cu contracție ridicată trebuie să aibă comportarea efort-alungire la fel cu a fibrelor normale, dar pe de altă parte să se poată contracta cu pînă la 50% din lungimea lor inițială. Ceea ce înseamnă că în stare etirată, ele trebuie să posede un grad de orientare înalt dar să fie puțin sau deloc cristaline. Această condiție este necesară deoarece porțiunile cristaline împiedică fenomenul de dezorientare din regiunile necristaline care au loc la temperatură ridicată și prin aceasta îngrădește capacitatea de contracție. Mărimea gradului de contracție este dată de vitezele de dezorientare și cristalizare în interacțiune cu creșterea gradului de ordonare la temperatura dată.

Fibrele de contracție ridicată obținute din PET-homopoliester nu pot fi folosite pentru fire voluminoase, deoarece ele deja la 100 °C își pierd mai mult de jumătate din capacitatea lor de contracție. Potrivite pentru acest scop sînt fibrele din copoliesteri a căror comportare (contracția completă are loc abia la 200 °C) corespunde cerințelor. Ambele fibre PET (homopoliester și copoliesteri) posedă un grad înalt de orientare dar se deosebesc ca stare de ordonare.

Pentru compararea fibrelor din punct de vedere a stării de ordonare, metoda densității, precum și determinarea gradului de cristalinitate Roentghen nu dau rezultate bune. De aceea se folosește gradul de ordonare lateral (a), o mărime empirică legată de intensitatea de unghi mare măsurată perpendicular pe axa fibrei precum și de orientarea cristalitelor. Din studiul făcut comparativ, rezultă că există un paralelism strîns între valorile structurale obținute prin determinarea gradului de ordonare laterală (a), a indicelui de dublă refracție și din diagramele Roentghen de unghi mic în funcție de variația temperaturii de contracție a celor două fibre : PET-homopoliester și copoliester. Concordanța nu mai este valabilă în cazul determinării densității în funcție de temperatura de contracție. Din variația indicelui de dublă refracție rezultă că prin mărirea temperaturii de contracție, în structura fibrelor copoliesterice apar dezorientări moleculare pe cînd cele din PET-homopoliester se comportă cu totul altfel. Starea de ordonare la PET-homopoliester se îmbunătățește vizibil cu creșterea temperaturii de etirare în domeniul 80—130 °C unde apare pe curba dublei refracții un minimum, iar la 200 °C valoarea indicelui este mai mare decît a fibrei inițiale.

Prin creșterea temperaturii de contracție, se mărește gradul de orientare laterală (a), concomitent cu intensitatea reflexelor din diagramele de unghi mic.

Fibrele poliesterice reprezintă un tip de fibre care au o utilizare multilaterală, datorită proprietăților deosebite ce le posedă. Acestea se obțin prin topirea polimerului în instalații asemănătoare fibrelor poliamidice cu unele deosebiri.

XXVIII.2. Tehnologia de obţinere

Polietilentereftalatul pentru fibre sintetice trebuie să aibă următoarele caracteristici:

viscozitate relativă	1,38
viscozitate intrisecă η, P	0,78
gradul de polimerizare	136
masa moleculară	25 000
greutate specifică, gf/cm^3	1,3
temperatura de topire, °C	254—260
cenuşă, % max	0,001
umiditate, %	0,001
topitura	clară
culoarea	incolor
conţinut în monomer, % max	0,5

Răşina poate fi filată din soluţie cît şi din topitură — practic însă se aplică numai ultimul procedeu. Filarea din soluţie prezintă doar interes teoretic. Pentru filarea din soluţie, polimerul în concentraţie de 20—25%, se dizolvă în amestecuri binare de solvenţi organici, componentul principal fiind acidul tricloracetic CCl_3COOH, solventul cel mai eficient. Se obţin soluţii clare, transparente şi filabile [9].

XXVIII.2.1. *Procesul tehnologic de obţinere a firelor*

Filarea din topitură a polietilentereftalatului se deosebeşte de cea a policaprolactamei, prin următoarele caracteristici mai importante:

— Polietilentereftalatul, la temperatura de topire, este mai puţin termostabil decît policaprolactama, din care cauză polimerul trebuie menţinut în stare topită, un timp cît mai scurt. Din aceste motive, realizarea unei filări continue, sincronizate cu policondensare, întîmpină dificultăţi mari la polietilentereftalat. Literatura de specialitate nu indică utilizarea industrială a acestui procedeu. Menţinerea timp îndelungat a topiturii de polietilentereftalat pe conductele de alimentare a capetelor de filare duce la degradarea macromoleculelor. Pentru filarea mătăsii este foarte puţin probabil în stadiul actual că procedeul continuu de filare şi policondensare va găsi aplicare la polietilentereftalat. Este posibil ca la filarea fibrelor scurte să se găsească soluţii pentru utilizarea industrială a acestui procedeu.

— Firele de polietilentereftalat, spre deosebire de cele poliamidice, au imediat după filare o structură amorfă, care din punct de vedere termodinamic este instabilă [43]. Din această cauză firele sînt foarte friabile. Tendinţa de a-şi modifica faza şi friabilitatea impune ca intervalul

dintre filare și întindere să fie cît mai scurt, iar condițiile climatice din camera de condiționare să fie păstrate cu mare severitate.

— Întinderea firelor pe bază de polietilentereftalat nu se poate realiza decît la cald, din cauza temperaturii de tranziție de ordinul II ridicată ~80 °C [44]. De aici, necesitatea introducerii la mașinile de întins a unui organ încălzit.

— Firele pe bază de polietilentereftalat nu conțin fracțiuni cu masă moleculară mică, deci operația de extracție poate fi înlăturată. În cazul în care fixarea se face în mediu uscat, dispare și necesitatea uscării ulterioare.

Schema filării firelor poliesterice se prezintă în fig. XXVIII.1.

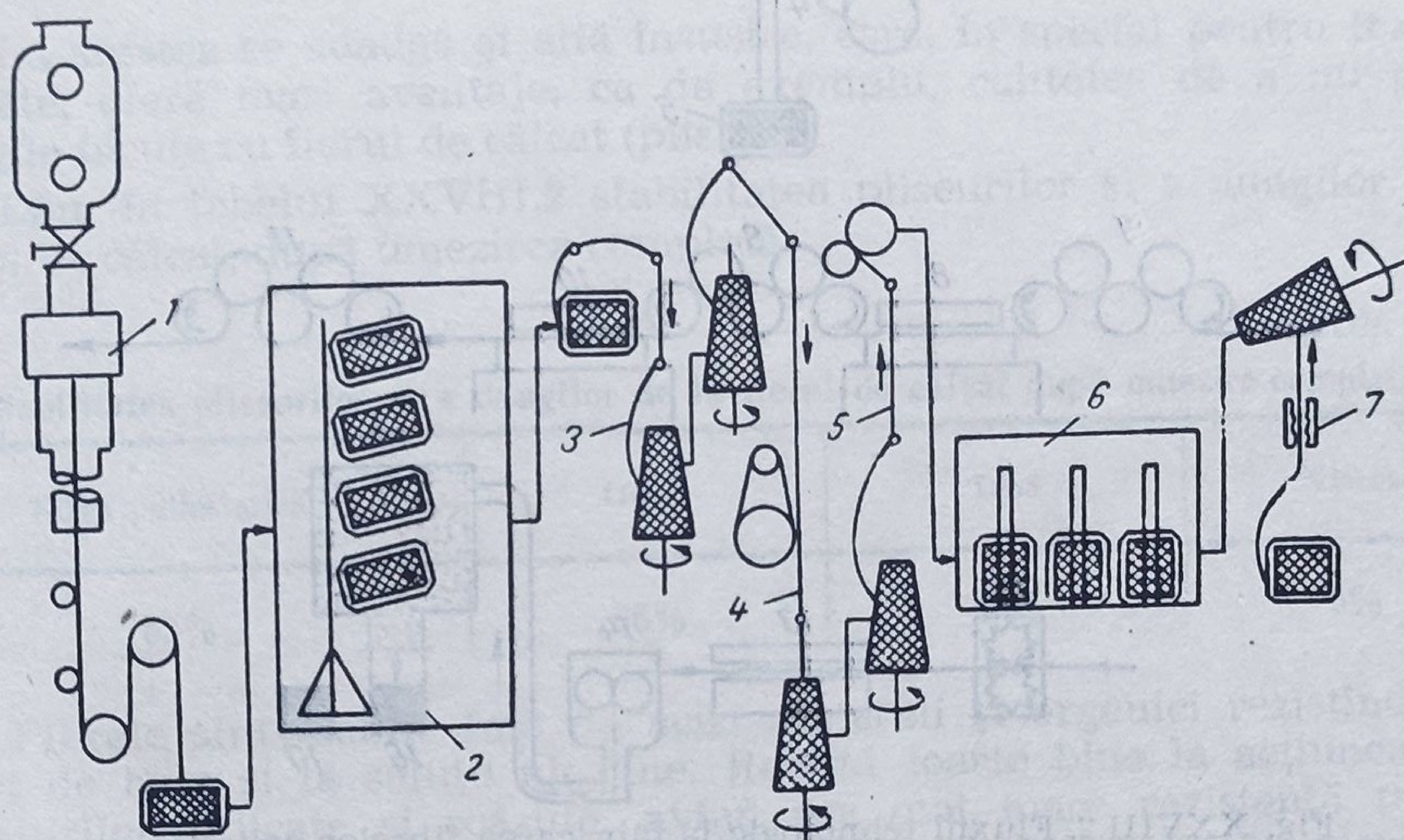


Fig. XXVIII. 1. Schema filării mătăsii poliesterice : 1 — filarea; 2 — condiționarea; 3 — prerăsucirea; 4 — întinderea la cald; 6 — fixarea; 7 — bobinarea.

Procesul tehnologic cuprinde următoarele operații : filarea, condiționarea, prerăsucirea, întinderea la cald, răsucirea, fixarea și bobinarea.

XXVIII.2.2. *Fabricarea fibrelor poliesterice*

Datorită proprietăților caracteristice asemănătoare lînii, fibrele poliesterice se utilizează în cantități însemnate sub formă de fibre scurte, fiind cunoscute materialele confecționate din fibre poliesterice 100% sau în amestec cu lînă, bumbac, celofibră tip viscoză etc.

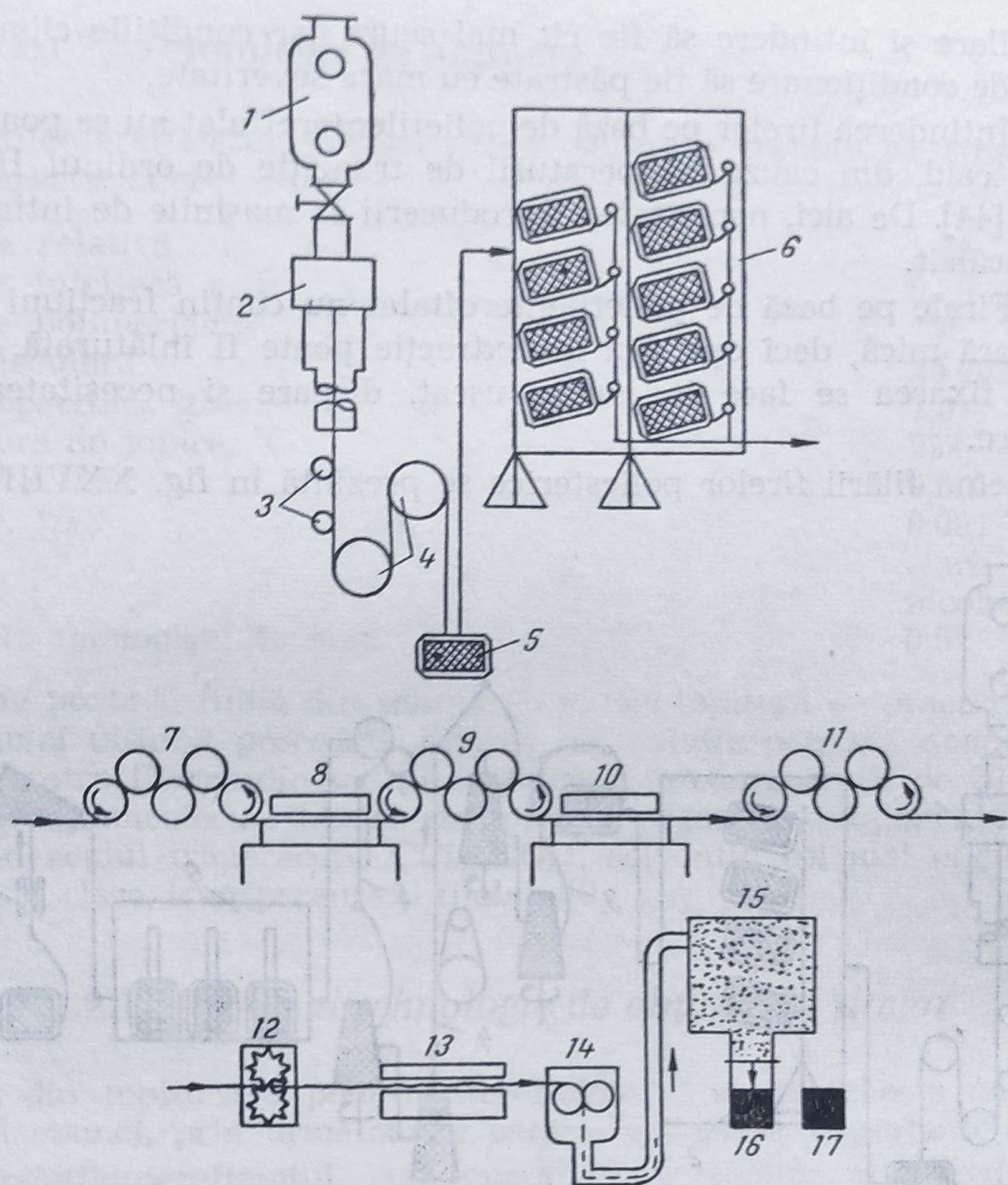


Fig. XXVIII.2. Fluxul tehnologic la fabricarea fibrelor poliesterice : *1* — buncăr de alimentare; *2* — cap de filare; *3* — role de preparaţie; *4* — role conducătoare; *5* — bobină de înfăşurare; *6* — rastel pentru formarea cablului; *7* — role de alimentare; *8* — dispozitiv de încălzire; *9, 11* — valţuri de etirare; *10* — dispozitiv de încălzire; *12* — dispozitiv de încreţire; *13* — dispozitiv de termofixare; *14* — maşină de tăiat; *15* — cameră de depozitare; *16* — presă; *17* — balot de fibre.

Tehnologia fabricării fibrelor poliesterice cuprinde mai multe operaţii (fig. XXVIII.2) filarea urmînd în general acelaşi principiu şi utilizînd aceleaşi instalaţii ca şi la filarea firelor.

XXVIII.3. Însuşirile fibrelor poliesterice şi utilizările lor

Proprietăţile cele mai importante sînt capacitatea mică de sorbţie la umezeală, modul mare de elasticitate şi rezistenţă termică bună (tabelul XXVIII.1).

TABELUL XXVIII.1

Caracteristicile uzuale ale fibrelor poliesterice

Tipul de fibră	Tenacitatea în g/den	Lungimea de rupere, în km	Alungirea la rupere, în %
Fire filamentare poliesterice:			
— normale	4,5—5,5	41—51	25—15
— tenacitate mărită	6,0—7,2	54—65	12,5—7,5
— tenacitate foarte mare	7,5—8,5	67—76	—
Fibre din polietilentereftalat:			
— din poli-1,4-ciclohexilen-dimetil-tereftalat	3—5,2	24—47	45—18
— Vestan B/MS	2,5—3	23—27	25—34
— Vestan H/M	3—3,5	27—32	13—18

La acestea se adaugă și altă însușire, care, în special pentru textilele finisate, oferă mari avantaje, ca de exemplu, calitatea de a nu pierde dungile făcute cu fierul de călcat (pliseuri).

Dăm în tabelul XXVIII.2 stabilitatea pliseurilor și a dungilor de la fierul de călcat, după umezirea completă.

TABELUL XXVIII.2

Stabilitatea pliseurilor și a dungilor de la fierul de călcat după umezire completă

Fibra poliesterică	Orlon	Lînă	Viscoză
85%	85%	20%	5%

Fibrele sînt stabile față de acizi minerali și organici rezistînd suficient de bine și la soluții alcaline. Rezistă foarte bine la acțiunea temperaturilor ridicate și scăzute, avînd cea mai mare rezistență termică dintre toate fibrele. Încălzite la 150 °C timp de 1 000 ore, își pierd 50% din rezistență, pe cînd toate celelalte fibre încălzite, la aceeași temperatură, 70—336 ore, își pierd complet rezistența. Au o rezistență bună față de bacterii și molii și prin aspectul lor (tușeu și încrețire), fibrele se apropie în mare măsură de lînă.

Aspectul lor este plăcut și au o foarte mare rezistență la șifonabilitate. Se usucă foarte ușor și nu se contractă, dacă au fost bine fixate. Obiectele confecționate din fibre poliesterice prezintă o foarte bună rezistență la purtare.

Fibrele poliesterice se identifică prin fierbere timp de un minut în acid fosforic. Sînt singurele fibre sintetice care își păstrează forma în aceste condiții, toate celelalte se dizolvă sau se contractă puternic.

Fibra de terilenă poate fi filată, atît în filatura de lînă cardată cît și în filatura de lînă pieptănată. Pentru cea de a doua se utilizează fibre de

3 şi 4 den, cu o lungime de 100 mm. Rezistenţa fibrei de terilenă este de circa 3 ori mai mare decît a lînii şi are aproximativ aceeaşi alungire. Modulul de elasticitate este pentru întinderea unei fibre de terilenă cu 1% (de 2 ori) mai mare decît cel necesar pentru întinderea unei fibre de lînă.

Secţiunea transversală a fibrei este rotundă, astfel încît se pot obţine mai uşor fire uniforme. În apă clocotită, ea se contractă numai cu 1%. Fibra are pe ţol 15—20 de încreţituri, care sînt fixate termic.

În timpul prelucrării, fibrele se încarcă puternic cu electricitate statică, fenomen care se combate folosind substanţe antistatice.

La $\varphi = 60—70\%$ se uşurează prelucrarea, pe cînd o torsiune prea mare a semitortului îngreunează laminarea. Pentru ciorapi şi ţesături tip tropical uşor, terilena se utilizează în stare curată, iar pentru alte produse, obişnuit, se amestecă cu lînă. Terilena nu se împîsleşte şi, din cauza higroscopicităţii sale reduse, aburirea nu are nici un efect. Filarea terilenei, în amestec cu lîna, în filatura de lînă cardată, nu dă naştere la nici un fel de greutăţi. Cu cît procentajul de lînă, în amestec, este mai mare, cu atît sarcina de rupere şi alungire scade.

Se foloseşte ca pînză pentru filtre rezistente la acizi, odgoane, frînghii, pînze de cord pentru navigaţie, năvoade, cord pentru benzi de transport, furtune şi tuburi pentru presiuni, îmbrăcăminte şi haine de protecţie rezistente la lumină şi intemperii, pînze de cearceafuri pentru spitale, prezentînd avantajul de a putea fi sterilizate la temperaturi înalte.

Ca material izolant în industria electrică oferă avantaje deosebite, datorită faptului că prezintă rezistenţă termică înaltă, rezistenţă mecanică bună, izolare fonică şi electrică, în special în domeniul construcţiei de maşini grele.

Ţesăturile poliesterice impregnate sînt întrebuinţate cu mult succes ca izolatori la maşinile electrice, spre deosebire de ţesăturile anorganice, adeziunea între mijlocul de impregnare şi ţesătură este excelentă, chiar la trepidaţii mecanice puternice şi la variaţii de temperatură.

În prezent se observă o tendinţă pronunţată de lărgire a sortimentului de fibre poliesterice şi producerea de tipuri de fibre speciale. Se produc fibre poliesterice adaptate diferitelor tehnologii de filare — bumbac, lînă pieptănată şi cardată în fire filamentare de mare tenacitate (în special pentru produse tehnice), fire texturate etc. [45].

Proprietăţile mecanice ale fibrelor poliesterice şi în special rezistenţa şi alungirea la rupere pot fi variate pe scară largă prin modificarea condiţiilor de producere şi în special a gradului de etirare [46]. Astfel, din acelaşi polimer se poate realiza un fir filamentar de înaltă tenacitate cu alungire redusă la rupere şi o fibră normală cu rezistenţa medie şi alungire la rupere medie. La fibre se preferă în general din motive tehnologice o rezistenţă ceva mai redusă şi o alungire la rupere ceva mai ridicată [47—51].

Produsele realizate din fibrele poliesterice sînt uşor de întreţinut, respectiv uşor de spălat şi se usucă repede.

Dezavantajele specifice ale fibrelor poliesterice cît și ale produselor realizate din acestea sînt : încărcarea electrostatică mărită, afinitate mărită pentru ulei și murdărie, dacă nu există tratare specială, la fibrele obișnuite tendință mărită de formare a pilingului.

XXVIII.4. Articole tehnice din fibre poliesterice

Fibrele sintetice se pretează în mod deosebit la realizarea articolelor tehnice industriale. Tipurile de fibre poliesterice obișnuite, folosite pentru articolele de larg consum, respectiv pentru îmbrăcăminte nu au putut fi utilizate pentru realizarea de articole tehnice cu destinație specială [52].

În funcție de caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească un anumit produs tehnic, se caută să se realizeze noi tipuri de fibre cu caracteristici speciale [53]. Pe de altă parte, noile tipuri de fibre realizate, se caută să fie folosite la o gamă tot mai largă de produse tehnice, care sînt satisfăcute de caracteristicile fibrei respective. S-a încercat să se elaboreze o serie de tabele, care să ușureze folosirea noilor tipuri de fibre pentru diverse tipuri de produse tehnice, în funcție de factorii (caracteristicile) pe care trebuie să le îndeplinească atît fibra cît și produsul. A reieșit că stabilirea modului care să permită determinarea unei corelații între caracteristicile fibrei și caracteristicile ce trebuie să le aibă produsul finit sînt destul de greu de efectuat. De aceea, trebuie să se sublinieze în mod deosebit faptul că, la realizarea noului produs tehnic sînt necesare, pe lîngă încercări laborioase de laborator și probe de „purtare“ multilaterale care să permită o apreciere efectivă și multilaterală tehnico-economică a noului produs tehnic.

XXVIII.4.1. *Caracteristicile fibrelor poliesterice speciale și tipuri de fibre destinate producției de articole tehnice*

La nivelul actual al producției fibrelor poliesterice și al articolelor tehnice, se consideră că fibrele destinate producerii articolelor tehnice trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici generale minime :

— sarcina de rupere . . . . 6—8 g/den ;
— lungime la rupere . . . . 54—72 km ;
— sarcina specifică la tracțiune . . . . . 75—100 kg/mm^2 ;
— rezistența relativă în stare umedă . . . 100% ;
— alungire la rupere (climatizat și umed) . 8—17% ;
— rezistența relativă în buclă . . . . . . 75—80% ;
— rezistența relativă în nod . . . . . . 50—80% ;

— modul inițial de elasticitate . . . . . . 900—1 400 kg/mm^2 ;
— grad de elasticitate la 20% a valorii sarcinii la rupere . . . . 96—98% ;
— greutate specifică . . . . 1,38 g/cm^3 ;
— adsorbție de umiditate în condiții de climă standard . . . . 0,4% ;
— grad de umflare a fibrei . . . . 3% ;
— punct de topire . . . . 257 °C ;
— punct de înmuiere . . . . circa 230 °C.

Fibrele destinate produselor tehnice nu trebuie să prezinte fenomene de îmbătrînire, trebuie să aibe o foarte bună rezistență la lumină, la intemperii și la fenomene de putrezire. Trebuie să fie rezistente la acizi minerali diluați și la toate tipurile de acizi organici.

Dintre tipurile de fibre poliesterice produse pentru scopuri tehnice se menționează tipurile Trevira speciale și Terilena.

Tipurile de fibre poliesterice Trevira speciale, inclusiv domeniile de utilizare ale acestora sînt următoarele :

— Tipul A — fir filamentar poliesteric cu contracție redusă, domenii de utilizare : benzi de transport, curele trapezoidale, furtunuri de incendiu, țesături destinate cauciucării și cașerării etc.

— Tipul GPA — fir filamentar cu contracție redusă cu preparație specială care asigură o aderență bună la cauciuc. Dimenii de utilizare : benzi de transport, curele trapezoidale, țesături speciale destinate cauciucării, furtunuri cauciucate etc. Avantaje față de tipul anterior, respectiv tipul A : impregnare cu rezorcină, formaldehidă, latex, ceea ce asigură o bună adezivitate față de cauciuc.

— Tipul AP — fir filamentar poliesteric cu contracție redusă, cu încleiere specială, termoplastică, insolubilă în apă, domenii de utilizare, țesături tip rețea etc. Avantaje : la acțiunea temperaturii este posibilă realizarea unei lipiri a firelor chiar la mașina de țesut sau ulterior.

— Tipul N — fir filamentar poliesteric cu contracție normală. Domenii de utilizare : plase de diferite destinații, odgoane și produse destinate industriei navale, curele de siguranță pentru automobile, benzi de fixare și prindere, benzi pentru încărcarea greutăților mari etc.

— Tipul NN — fir filamentar poliesteric cu contracție normală pentru ață de cusut. Firul acesta are o preparație specială cu substanțe de uleiere care-i asigură o eficacitate sporită pentru ața de cusut. Tipurile menționate mai sus se produc într-o gamă largă de finețe.

XXVIII.5. Fibra poliesterică Terom

Fibra Terom este una dintre noile realizări ale industriei românești de fibre chimice. Marcă de prestigiu, Terom definește în prezent întreaga producție de fibre și fire poliesterice a uneia dintre cele mai moderne în-

treprinderi cu acest profil din sud-estul Europei, Combinatul de fibre sintetice Iași.

Două mari centre naționale de cercetare, Institutul de cercetări chimice și Institutul de cercetări textile colaborează prin colective permanente cu Grupul de cercetare al Centralei de fibre chimice, pentru îmbunătățirea continuă a calității produselor și introducerea de noi sortimente.

Utilizările diverse, precum și calitățile deosebite ale firului Terom îl situează pe un loc de frunte în industria producătoare și de prelucrare a firelor textile, depășind în unele privințe alte fire chimice, fibrele artificiale și chiar pe cele naturale.

Firul poliesteric românesc se caracterizează printr-un luciu agreabil, aspect uniform al țesăturii, comportare excelentă la purtare, stabilitate dimensională bună, rezistență mare la șifonare și un luciu mătăsos. Firele Terom texturate se folosesc în industria tricotajelor și a țesăturilor elastice cu efecte deosebite prezentînd elasticitate, spălare ușoară și uscare rapidă.

XXIX. Rețele de cord din fire chimice

Rețeaua cord constituie armătura de rezistență a carcasei anvelopelor. Condițiile de exploatare specifice anvelopelor, caracterizate prin solicitări multiple (la întindere, comprimare, îndoire, forfecare) combinate și variabile ca amplitudine și frecvență, impun cordului o rezistență specifică mare în condiții statice și dinamice, o rezistență mărită la oboseală în regim termic și o elasticitate corespunzătoare.

În funcție de tipul și destinația anvelopelor, cordul poate fi din fibre artificiale (viscoză, sticlă), fibre sintetice (poliamidice, poliesterice) și de curînd a început utilizarea fibrelor metalice.

XXIX.1. Consumul cordului în industria anvelopelor

Pînă în 1960, cordul din viscoză a ocupat o poziție dominantă în balanța consumului de cord pentru industria de anvelope. După această dată, consumul cordului de viscoză începe să scadă, menținîndu-se pe prim plan numai în Europa, în timp ce în S.U.A. se remarcă creșterea consumului de cord poliamidic, a cordului poliesteric și a altor tipuri de cord (tabelul XXIX.1).

În tabel se prezintă diferențele privind tipurile de fibre folosite pentru cord în diferite țări în anul 1969, precum și previziunile pentru anul 1975 [54]. În privința evoluției consumului de cord în diferite țări, se remarcă anumite tendințe determinate în principal de concepția construc-

TABELUL XXIX.1

Evoluția consumului diferitelor tipuri de cord în diverse țări și continente în 1969 și 1975 [54], în mii t/an

	S.U.A.	Canada	Anglia	Europa	America de Sud	Asia	Total
				1969			
Bumbac	—		—		—	4,5	4,5
Viscoză	45		22,5	90	11	13,5	182,0
Naylon	130	38	9	27	45	50	299,0
Poliester	72	7	1	1,3	0,5	2,5	84,5
Sticlă	16	1,3	—	0,5	—	—	17,8
Oțel	0,5	—	9	90	0,5	1	101,0
Total	263,5	46,3	41,5	208,8	57	71,5	688,6
				1975			
Viscoză	4,5	—	7	63	7	4,5	86,0
Naylon	124	36	7	25	59	70	321,0
Poliester	158	13	7	25	1	3,5	207,5
Sticlă	41	4,0	0,5	1	0,5	1	48,0
Oțel	54	5	18	160	2	11	250,0
Total	381,5	58	39,5	274	69,5	90	912,5

tivă a anvelopelor, respectiv de tipul acestora (diagonale, radiale sau diagonale-centurate).

Astfel în S.U.A. se utilizează în principal cordul naylon și poliesteric, ponderea acestora în 1969 fiind de 77%, în timp ce consumul cordului viscoză atinge 17% (tabelul XXIX.2). În Europa, consumul cordului vis-

TABELUL XXIX.2

Evoluția consumului diferitelor tipuri de cord în diverse țări și continente în 1965, 1969, 1975 [60], în % *

Țara	Viscoză	Naylon	Poliester	Sticlă	Oțel
S.U.A.					
1965	30	65	5	min.	min.
1969	17	50	27	6	min.
1975	1	32	42	11	14
Europa					
1965	65	25	min.	min.	20
1969	44	13	min.	min.	43
1975	23	9	9	min.	58
Asia					
1965	30	65	min.	—	5
1969	20	75	3	—	2
1975	5	77	4	min.	13

* Observații: fără țări socialiste

coză se menţine încă la un nivel ridicat în 1969 (44%), remarcîndu-se o pondere însemnată a cordului metalic (43%), în timp ce cordul naylon se utilizează în proporţie de 13%.

În legătură cu prognoza consumului de cord în 1975, se observă că în S.U.A. cordul poliesteric va ocupa o poziţie dominantă (42%), împreună cu cordul naylon (32%), remarcîndu-se o creştere a cordului din oţel şi sticlă, care împreună vor atinge 25%. În Europa, cordul metalic va cunoaşte o creştere a consumului în dauna cordului tip viscoză, ponderea primului fiind de 58%, faţă de 23% a cordului viscoză. Consumul de cord poliesteric şi poliamidic va fi la un nivel relativ scăzut, atingînd împreună 18%.

XXIX.2. Aspecte tehnice ale utilizării cordului în industria anvelopelor

Utilizarea cordului în diferitele elemente ale anvelopei (carcasă, breker) este strîns legată de evoluţia construcţiei anvelopelor.

La anvelopele diagonale obişnuite, unde cablurile de cord sub formă de pliuri sînt dispuse sub diferite unghiuri de la un talon la altul, se cere o rezistenţă mare la oboseală a cordului.

La anvelopele radiale, cablurile de cord sînt dispuse perpendicular pe planul de rulare al anvelopelor, rigiditatea anvelopei fiind asigurată de centura de breker care se află sub banda de rulare. Pentru acest tip de anvelope, se cere un modul de elasticitate înalt al cordului, în scopul asigurării unei întinderi minime şi o stabilitate perfectă a brekerului. În acest caz un rol mai mic joacă rezistenţa la oboseală a cordului.

În S.U.A. a fost elaborată în ultimul timp un nou tip de anvelopă care reprezintă o variantă intermediară între tipurile indicate mai sus. Aceste anvelope denumite diagonale centurate au carcasa asemănătoare celei de la anvelope diagonale, dar centura de breker rigidă de sub banda de rulare este similară anvelopelor radiale. Anvelopele diagonale centurate s-au dezvoltat mai mult pentru echiparea iniţială a autoturismelor.

Fiecare tip de anvelopă, alături de calităţi, are neajunsurile sale a căror importanţă depinde de condiţiile concrete de exploatare. În orice caz, anvelopele radiale şi diagonale centurate obţin tot mai multe aprecieri pozitive, fiind superioare cu mult anvelopelor diagonale. După cum s-a arătat, pentru anvelopele radiale şi diagonale centurate este necesar cord cu alte caracteristici decît pentru anvelopele diagonale. Pînă în prezent nu s-a putut obţine un cord ale cărui proprietăţi să satisfacă simultan toate cerinţele şi paralel cu perfecţionarea construcţiei anvelopelor au fost dezvoltate tipuri diferite de cord.

Principalele elemente care determină poziţia în lume a diferitelor tipuri de cord care se folosesc în anvelope sînt arătate în tabelul XXIX.3.

În continuare vor fi prezentate aspectele tehnico-economice ale utilizării diferitelor tipuri de cord.

TABELUL XXIX.3

Principalele elemente comparative ale diferitelor tipuri de cord pentru anvelope

Tipul de cord	Caracteristicile principale	
	pozitive	negative
Viscoza	— aderenţă deosebită cord-cauciuc — impregnare simplă — modul relativ mare — menţinerea relativ constantă a caracteristicilor dimensionale ale anvelopelor după rulaj îndelungat — rezistenţă mare la rupere, la oboseală şi la şocuri — rezistenţă la umiditate	— rezistenţa la şoc şi oboseală relativ mică — rezistenţă la frecare mică — rezistenţă mică la umiditate — modul scăzut — variaţia relativ mare a caracteristicilor dimensionale ale anvelopelor după rulaj îndelungat
Poliamidic	— aderenţă bună cord-cauciuc — alungire mică	— tendinţă de deformare remenentă (flatspot) — aderenţă cord-cauciuc slabă şi dificultăţi la impregnare
Poliesteric	— rezistenţă la rupere — modul relativ înalt — contracţie mică la vulcanizare — rezistenţă la umiditate — rezistenţă mare — alungire minimă — rezistenţă la temperaturi înalte	— formarea de căldură la sarcini dinamice mai mari decît la cord viscoză şi poliamidic — rezistenţă mică la frecare — dificultăţi la aderenţă cord-cauciuc
Sticla	— modul înalt — confortul călătoriei — formare minimă de căldură — modul înalt — rezistenţă mare faţă de secţiunea transversală mică	— rezistenţă la oboseală mică — rezistenţă la oboseală mică — necesită prelucrarea specială a suprafeţei
Oţel	— bună conductibilitate termică	— dificultatea prelucrării — insuficient confort al călătoriei — zgomot la rulajul anvelopelor

XXIX.3. Cordul din viscoză

Rezistența cordului viscoză a crescut mereu prin trecerea succesivă de la cordul viscoză standard la tipul ameliorat, apoi la tipurile Super 1, Super 2 și Super 3 așa cum s-a arătat anterior. Aceste îmbunătățiri împreună cu celelalte avantaje menționate, determină consumarea în continuare a cordului viscoză în unele categorii de anvelope, în special, în Europa unde nivelul de consum a fost de 44% în 1969.

Cercetările pentru îmbunătățirea cordului Super 2 și Super 3, continuă în direcția creșterii rezistenței la oboseală, aderenței cord cauciuc și rezistenței la rupere, a creșterii modulului. A fost obținut cordul de viscoză din fibre cu modul ridicat și foarte ridicat (HM și EHM), care datorită stabilității dimensionale pare a fi indicat pentru construcția anvelopelor radiale [56].

Recent firma Du Pont a realizat „Fibra B“ care posedă o rezistență și stabilitate dimensională cu mult superioare față de restul fibrelor disponibile [54].

Fibra B are o rezistență la temperatură și oboseală excelentă, iar rezistența la uzură a anvelopelor cu centura din fibre B este egală cu a anvelopelor cu centură din sîrmă sau sticlă. Ea poate fi utilizată în carcasa anvelopelor convenționale care necesită performanțe superioare la temperaturi ridicate.

Du Pont consideră că 0,45 kg din fibra B va avea același efect cu 1,8 kg de cord oțel, fără scăderea duratei rulajului și durabilității. Cordul viscoză se utilizează în prezent în următoarele elemente :

— carcasa și brekerul unor categorii de anvelope convenționale ;
— carcasa și centura anvelopelor radiale turism ;
— carcasa anvelopelor radiale camion și autobuz.

Prezintă interes părerea specialiștilor de la Goodyear că anvelopele radiale viscoză-viscoză sînt cu 25% mai slabe față de cele poliester-sticlă, în ce privește uzura benzii de rulare, de asemenea rezistența la șoc a acestor anvelope este inferioară [57].

XXIX.4. Cordul poliamidic

După anul 1960, cordul poliamidic a cunoscut o creștere continuă a consumului în dauna cordului din viscoză, astfel că în 1966 el reprezenta o pondere de 56% în S.U.A. și Japonia și 25% în Europa [55].

Deși după 1966 ponderea cordului naylon în consumul de cord cunoaște o oarecare scădere datorită introducerii cordului poliester și metalic, în privința volumului producției el se situează pe primul loc în 1969 și prognoza pentru 1975 prevede menținerea acestei situații (tabelul XXIX.1).

Cordul poliamidic se caracterizează prin rezistenţă la oboseală, la şoc, la căldură, la umiditate, calităţi care determină utilizarea lor în producţia anvelopelor diagonale. Sînt cunoscute atît tipuri de cord poliamidic 66, cît şi naylon 6. Fibra poliamidică 66 necesită rezistenţă bună la temperaturi mai ridicate, iar fibra 6 necesită o prelucrare mai atentă la termoetirare şi vulcanizare. Proprietăţile negative ale firelor poliamidice în comparaţie cu cele de viscoză şi poliesterice sînt deformările remanente sub influenţa sarcinii statice (aplatizare). Ca rezultat al cercetărilor au fost obţinute fibre poliamidice cu denumirea de „non-flat spotting". Un neajuns al cordului poliamidic mai este modulul scăzut care provoacă o oarecare instabilitate dimensională a anvelopelor.

XXIX.5. Cordul poliesteric

În ultimii ani se observă o dezvoltare rapidă a producţiei de fibre poliesterice care se întrebuinţează în fabricarea anvelopelor. Actualmente 55% din anvelopele de turism din S.U.A. sînt confecţionate cu carcasa din poliester, 30% cu naylon şi 15% cu viscoză [58].

Faţă de cordul naylon, avantajele utilizării cordului poliesteric constau în rezistenţa foarte mare la şoc, la viteze foarte mari, uniformitate dimensională, rezistenţe la uzură, zgomot redus în timpul rulajului.

Legat de utilizarea cordului poliesteric pentru anvelope există problema folosirii unor adezivi corespunzători. Se cercetează modificarea fibrei pentru a fi utilizate cu un sistem adeziv într-o singură fază, mai economic. Pierderea adeziunii în utilizări la temperaturi ridicate contribuie la performanţe mai scăzute ale cordului poliesteric, în comparaţie cu cel din naylon. Acest fapt se datoreşte aminelor din compoziţia de cauciuc, atît din reziduurile acceleratorilor sulfonamidici cît şi din cauciucul natural.

Pentru menţinerea stabilităţii cordului la temperatura de prelucrare s-au încercat aditivi ce inhibă hidroliza şi atacul nucleofilic. Acest aditiv se introduce şi în amestecul de cauciuc pentru gumare.

Pe linia perfecţionării cordului poliesteric au fost dezvoltate noi fibre pentru anvelope. Astfel tipul 790 poate fi impregnat şi tratat la cald asemănător cu naylonul şi viscoza, utilizînd dispersii pe bază de latex cu răşini rezorcină-formaldehidă. De asemenea s-a obţinut cordul poliesteric „macrofilamentar".

Filamentele cu număr mare în denier, obţinute iniţial de ICI au fost îmbunătăţite din punct de vedere al caracteristicilor, ceea ce le va asigura un preţ competitiv, în plus macrofilamentele se prelucrează mai uşor pe utilajele existente.

Îmbunătăţirile aduse cordului poliesteric sînt arătate în tabelul XXIX.4.

TABELUL XXIX.4

Îmbunătățirile cordului poliesteric

	1962	1966	1975
Rezistența	100	120	130
Aderența	100	100	105
Rezistența la oboseală a cordului și durabilitatea anvelopei	100	100	105
Stabilitatea	100	115	120
Masa moleculară	100	115	130
Carboxil*	100	50	50

* Valori scăzute mai bune, în toate celelalte cazuri valori ridicate mai bune.

Acestea demonstrează că în viitor, cordul poliesteric are reale posibilități de a deveni un partener egal al cordului din viscoză și poliamidic.

XXIX.6. Cordul cu fibre de sticlă

Flexibilitatea redusă a fibrelor de sticlă a împiedicat folosirea acestora în cazul anvelopelor convenționale. Dezvoltarea construcției anvelopelor radiale, caracterizate prin centura lor mai puțin flexibilă a readus fibra de sticlă în atenția constructorilor de anvelope. Cordul cu fibre de sticlă s-a dezvoltat și aplicat în S.U.A. în centurile anvelopelor cu carcasa radială și diagonală, cea mai bună combinație fiind cea cu cord poliesteric în carcasă introdusă de firma Goodyear.

Consumul cordului de sticlă s-a mărit considerabil, de la 2,7 mii tone în 1968 la aproximativ 22,6 mii tone în 1970.

Previziunile companiei Owens-Corning arată că în 5 ani consumul cordului din fibre de sticlă s-a dublat, după cum se poate vedea din datele următoare :

Livrările industriale de cord de anvelope din fibre de sticlă (mii t/an).

1971	1972	1973	1974	1975
31	35	39	46	52

În tabelul XXIX.5 se prezintă estimările pe anul 1971 ale marketingului de anvelope de turism centurate, din care reiese procentul celor cu centura din fibre de sticlă.

TABELUL XXIX.5

Piaţa de desfacere a anvelopelor de turism, în 1971

	Total mil.	Cu centură din sticlă	
		mil.	% din total
Echipare originală	49	36,7	75
Înlocuire	143	85,8	60
Total	192	122,5	63,5

Caracteristicile cordului de sticlă pentru centura anvelopelor comparativ cu alte tipuri de cord sînt arătate în tabelul XXIX.6.

TABELUL XXIX.6

Caracteristicile cordului de centură

Proprietăţi	Viscoză	Sîrmă de oţel trefilat	Fibră de sticlă	Fibră B Du Pont	Sistem de cord nou OCF
Tenacitate (CPD)	3,8	3,4	9,2	10,2	12,2
Alungire	15,0	1,7	3,7	4,2	4,0
Modul (GDP)	50,0	200	260	340	303
Greutate specifică	1,5	7,8	2,54	1,44	2,49
Rezistenţă la temperatură	slabă	f. bună	f. bună	bună	f. bună
Oboseala la compresie	f. bună	bună	slabă	—	bună

Cordul de sticlă şi cel de oţel prezintă proprietăţi excelente pentru centurarea anvelopelor, iar selecţia dintre cele două va fi dictată în final de criteriul economic.

În tabelul XXIX.7 se prezintă una din analizele economice ale firmei Owens-Corning bazate pe preţurile egale de prelucrare (ţesere calandrare şi tăiere în diagonal) pentru cordul din sticlă, din viscoză şi cel din poliester.

TABELUL XXIX.7

Evoluţia preţului diferitelor tipuri de cord, în dolar/kg [56]

	Viscoză	Poliester	Sticlă
1960	1,04	3,33	—
1965	1,06	2,77	—
1967	1,06	2,43	2,15
1970	1,06	1,76	1,82
1975	1,14	1,32	1,10

Lucrările de perfecționare a cordului de sticlă sînt îndreptate în direcția elaborării unor compoziții noi de sticlă, a reducerii costurilor de producție a cordului tratat cu adeziv, îmbunătățirea procedeelor de aplicare a adezivului pe fibră.

XXIX.7. Cordul de oțel

Ideea folosirii cordului metalic ca armătură de rezistență a anvelopelor este veche, primele anvelope realizate de Michelin datînd din 1936.

Pentru cordul metalic trebuie utilizate oțeluri aliate de bună calitate cu următoarele elemente de aliere în compoziție [59] :

— carbon . . . . 0,67—0,72% ;
— mangan . . . . 0,45—0,60% ;
— siliciu . . . . max. 0,25% ;
— fosfor . . . . max. 0,25% ;
— sulf . . . . max. 0,25%.
— cupru și crom . . . . urme.

Pentru asigurarea unei bune adeziuni metal-cauciuc, firele metalice se acoperă electrolitic cu un strat subțire de alamă (în compoziție 70% cupru și 30% zinc) [59].

Utilizarea cordului metalic folosit în general la construcția anvelopelor radiale, turism și camion impune unele modificări specifice ale tehnologiei. Rolele cu cablurile metalice trebuie păstrate în ambalaje ermetic închise, în încăperi special climatizate. Ele sînt apoi desfășurate sub tensiune constantă, cablurile trecînd apoi prin niște piepteni de distanțare și gumate pe calandru la grosimea dorită.

Pliurile sînt tăiate pe mașini diagonale speciale, iar confecția anvelopelor se realizează de asemenea pe tobe speciale.

Cordul metalic se utilizează pe scară largă în Europa unde s-au consumat 100 000 tone în 1969, în timp ce în S.U.A. aplicația lui s-a restrîns doar la anvelope speciale destinate pentru mine și cariere de piatră, consumul fiind de 1 000 t în 1969. Acest fapt s-a datorat lipsei sursei interne de cord metalic în S.U.A. și prețului ridicat al produsului din import [57].

În Europa, cordul metalic se utilizează pentru anvelope radiale în următoarele variante :

— carcasă din cord textil (viscoză), centura metalică ;
— carcasă și centura din cord metalic (anvelope „all-steel").

Aceste variante pot fi întîlnite atît la anvelope camion, cît și la anvelope turism.

Prima variantă este practicată de PIRELLI pentru anvelope camion și turism, de asemenea în U.R.S.S., pentru anvelope camion. Varianta

„all-steel", se întîlneşte la MICHELIN pentru anvelope camion şi turism şi Dunlop pentru anvelope camion.

Avantajele principale ale anvelopelor din oţel sînt rezistenţa la uzură sporită, siguranţă în circulaţie (aderenţă bună pe şosele umede), rezistenţă la oboseală mai bună.

În S.U.A. cordul de oţel trefilat se utilizează de 3 din cei 4 mari producători. Goodyear produce anvelopa „Polysteel" diagonală centurată cu carcasa din poliester şi centura din cord metalic, precum şi anvelopa din serie 60 de construcţie radială numită „Unisteel" cu un singur pliu de oţel în carcasă şi două centuri de oţel [60]. De asemenea, firma Goodyear a lansat anvelopa „Nylonsteel" cu cord naylon în carcasă şi centura de oţel pentru vehicule grele (screpere, maşini destinate carierelor de piatră etc.) [57].

Firestone produce la Decatur, Illinois anvelope diagonal-centurate „Steel Belt 60" cu carcasă din cord poliesteric şi două centuri din cord de oţel [55].

Firma Goodrich a încercat să plaseze anvelope turism radiale „Radial L.L.S." cu două pliuri din viscoză şi două centuri de oţel [55]. Specialiştii firmei Goodrich susţin că, fără discuţie, cordul metalic este cel mai bun pentru centură şi îl vor folosi cînd necesităţile legate de viteză şi siguranţă îi vor forţa.

Trefilarea barei de oţel în sîrmă fină este un procedeu scump. Cu cît trefilarea este mai avansată, cu atît preţul revine mai scump pentru a obţine o fineţe cît mai bună a firului de sîrmă.

Majoritatea sîrmei de oţel utilizată în industria de anvelope în prezent are un diametru de 0,023 mm, dar se consideră că nu este suficient de fină pentru centurile anvelopei de turism. Trefilarea avansată poate ajunge pînă la limita de 0,015 mm, limita economică a preţului.

Apare evident necesitatea introducerii unor procese de prelucrare mai avantajoase din punct de vedere economic şi în această direcţie sînt deja cîteva indicaţii.

De asemenea şi-au anunţat noi procedee de realizare a fibrelor fine de sîrmă firmele Midland-Ross-S.U.A., Glanzstoff (R. F. Germania) şi Kobe Steel Japonia.

În prezent, cea mai importantă dintre noile metode de producere a cordului de oţel utilizat ca material de rezistenţă al carcasei şi centurii anvelopelor pare a fi cea realizată de Monsanto pentru producerea prin filare din topitură a firelor ultrasubţiri.

Cordul obţinut din aceste fibre este mai fin şi mai subţire şi în consecinţă, este mai flexibil decît cel obţinut prin trefilarea tijei de oţel, poate fi prelucrat pe aceleaşi utilaje, respectiv pe aceleaşi maşini de tăiat în diagonal, ca şi fibrele textile organice. De asemenea, se pare că există posibilitatea ca anvelopele realizate din fibre de oţel filate din topitură, la fel ca cele pe bază de cord, din fibre de sticlă, să poată fi vulcanizate în matriţe obişnuite, deci nu necesită matriţe speciale.

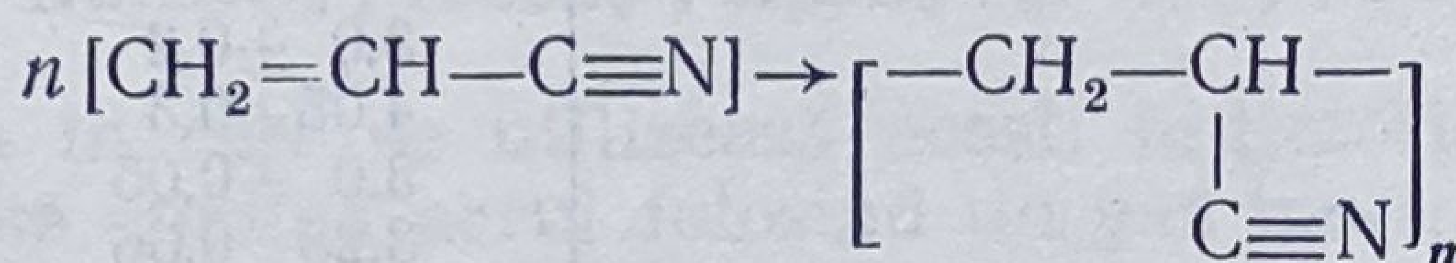
Un aspect negativ al cordului trefilat din topitură este rezistenţa la rupere mai mică comparativ cu cea obţinută prin trefilarea tijei de oţel, dar această caracteristică se poate ameliora prin aliere. Noua tehnică de producere a cordului de oţel va intra în producţia de serie după 1975.

XXX. Fibre sintetice carbocatenare

XXX.1. Fibre acrilice

Fibra acrilică a devenit de cîţiva ani o fibră la fel de bine apreciată atît de cei care o prelucrează cît şi de consumatori, datorită proprietăţilor ei deosebite, cum sînt : greutatea mică rezultînd dintr-o densitate redusă, tuşeul moale, o bună rezilienţă, proprietăţi termoreologice care permit să se obţină un efect de voluminozitate prin găsirea unui potenţial de contracţie, o vopsire în nuanţe strălucitoare şi rezistente, uşurinţă la întreţinere etc. [61].

Consumul actual de fibră acrilică o clasează pe aceasta printre cei trei „uriaşi" ai pieţii mondiale de fibre sintetice, alături de poliamide şi poliesteri. Polimerii acrilici pentru fibre sînt în general acei care cuprind un minimum de 85% acrilonitril în compoziţia polimerului şi formează o clasă specială din grupa polimerilor vinilici, care au o catenă carbon-carbon. Această clasă specifică de polimeri se formează prin polimerizarea prin adiţie a monomerilor nesaturaţi etilenici. Polimerizarea acrilonitrilului decurge după reacţia generală :



$$n\,[CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N] \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle C\equiv N}{|}}{CH}- \right]_n$$

Acrilonitrilul se mai utilizează la sinteza cauciucurilor rezistente la uleiuri, la compoziţii de presare şi la intermediari chimici, fiind destinat în principal la fabricarea polimerilor acrilici pentru fibre.

Pînă în anul 1960 acrilonitrilul era obţinut prin adiţia directă a acidului cianhidric la acetilenă. În prezent, aproape tot acrilonitrilul se fabrică din propilenă prin procedeul Sohio sau prin procedee similare. El se polimerizează pentru a forma homopolimerul sau se copolimerizează cu unul sau mai muţi monomeri etilenici nesaturaţi pentru a forma polimeri pentru fibre. Prima fibră poliacrilonitrilică industrială, fibra acrilică Orlon (tip 41 şi 8) s-a filat utilizînd homopolimerul, mai mult pe aceeaşi bază şi compoziţie s-au dezvoltat în Europa diferite tipuri de fibre acrilice. Totuşi pentru îmbunătăţirea vopsirii fibrelor, s-a îndreptat atenţia cercetătorilor spre utilizarea copolimerilor.

XXX.1.1. *Comonomeri utilizaţi cu acrilonitril*

Numărul de comonomeri copolimerizabili cu acrilonitrilul cuprinşi în patente este foarte mare. La copolimerizarea unuia sau mai multor monomeri vinilici (sau vinilidenici) cu acrilonitrilul, compoziţia copolimerului este influenţată nu numai de raportul molar al monomerilor utilizaţi, dar chiar de reactivitatea lor relativă faţă de acrilonitril. După cum a arătat Alfrey şi Prince [62] fiecare monomer poate fi definit prin doi parametri în legătură cu tendinţa lui de copolimerizare. O constantă Q în legătură cu rezonanţa monomerului şi o valoare e corelată cu grupa de substituent donatoare de electroni sau acceptoare de electroni, la dubla legătură. Raportul de reactivitate a acrilonitrilului şi a comonomerului sînt definite astfel :

$$r_1=[Q_1/Q_2]e^{-e_1[e_1-e_2]} \quad \text{şi} \quad r_2=[Q_2/Q_1]e^{-e_2[e_2-e_1]} .$$

Rezultă prin multiplicare :

$$r_1r_2=e^{-(e_1-e_2)^2}.$$

Valorile Q şi e pentru acrilonitril sînt de circa 0,6 şi 1,2, indicînd că monomerul este foarte activ şi grupa —CN este un puternic acceptor de electroni. Raportul de reactivitate a acrilonitrilului cu cîţiva comonomeri la 60 °C este dat în tabelul XXX.1.

TABELUL XXX.1

Raportul de reactivitate a acrilonitrilului (M_1) cu comonomerii (M_2)

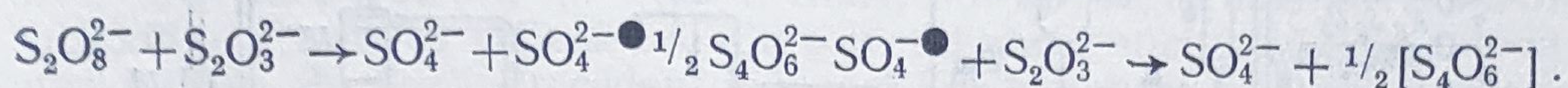
M_2	r_1	r_2
Clorură de alil	3,0 ±0,2	0,5 ±0,01
Acetat de vinil	4,05±0,3	0,61±0,13
Formiat de vinil	3,0 ±0,05	0,04±0,005
Clorură de vinil	3,28±0,06	0,02±0,02
Viniletileter	5	0
Metilacrilat	0,67±0,01	1,26±0,1
Metilmetacrilat	0,15±0,07	1,[illegible] 0,14

La alegerea comonomerilor pentru copolimerizarea cu acrinolitril în fabricarea fibrelor acrilonitrilice sînt de preferat de exemplu : acetatul de vinil, 2-vinil-piridină şi acrilatul de metil care se utilizează practic în industrie.

XXX.1.2. *Polimerizarea*

Ca şi alţi monomeri vinilici, acrilonitrilul poate fi polimerizat sau copolimerizat cu iniţiatori radicali liberi, care se formează probabil ca intermediari în anumite reacţii de oxido-reducere sau de descompunere.

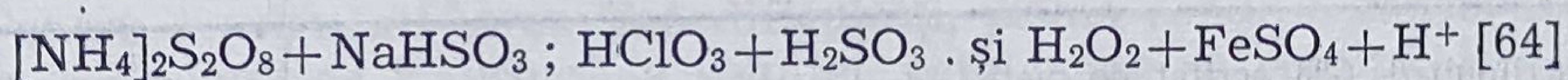
De exemplu, la oxidarea ionilor tiosulfat cu ioni persulfat, are loc următoarea reacţie :



$$S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{2-\bullet}\ {}^1/_2\, S_4O_6^{2-}\ SO_4^{-\bullet} + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + {}^1/_2\,[S_4O_6^{2-}]\,.$$

Aceşti radicali iniţiatori aparenţi se leagă şi activează monomerul care se adiţionează la unităţile monomere următoare pentru a forma un polimer liniar care probabil reţine totuşi restul de radicali de iniţiere în grupa sa terminală. În anumite metode de polimerizare, poate avea loc ramificarea, totuşi aceasta trebuie evitată în cazul preparării polimerilor filabili.

Deşi acrilonitrilul poate polimeriza sau copolimeriza în masă, cu iniţiatori ca azocompuşi, cum ar fi azo-2,2'-diizobutironitril, peroxid de benzoil, radiaţii ultraviolete sau gama, controlul polimerizării în masă este foarte greu de efectuat, datorită reactivităţii mari şi a căldurii de polimerizare ridicată. Lichidele neapoase, ca benzenul, în care monomerul este solubil şi polimerul insolubil, ar putea fi utilizate ca medii de polimerizare, dar nu şi-au găsit aplicaţie practică. Polimerizarea în mediu apos, fie în soluţie sau dispersie, este metoda preferată tehnologic pentru prepararea polimerilor acrilici filabili, deoarece monomerul este solubil în apă, iar polimerul este complet insolubil. Polimerizarea în emulsie, în care se utilizează agenţi tensioactivi pentru a dispersa monomerul în fază apoasă, poate fi şi ea utilizată [63]. Pentru polimerizarea în mediu apos este practic şi convenabil să se utilizeze ca iniţiatori substanţe care sînt solubile în apă şi care formează repede produse de reacţie uşor de eliminat. Combinaţiunile de oxido-reducere „redox" după principiul de reducere-activare descoperit în 1940 în Anglia, care pot fi utilizate sînt următoarele :



$$[NH_4]_2S_2O_8 + NaHSO_3\ ;\ HClO_3 + H_2SO_3\ .\ \text{şi}\ H_2O_2 + FeSO_4 + H^+\ [64]$$

Polimerizarea în care se utilizează aceşti iniţiatori este inhibată de oxigen, de aceea se elimină aerul folosind un gaz inert, cum ar fi azotul. Polimerizarea şi copolimerizarea acrilonitrilului este optimă în intervalul *p*H-ului 2—5, depinzînd de sistemul redox utilizat şi de comonomerul folosit în reacţie. Deşi se poate utiliza polimerizarea discontinuă în care toţi reactanţii sînt amestecaţi simultan şi lăsaţi să reacţioneze un anumit timp, este preferabil să se aplice industrial polimerizarea continuă (fig. XXX.1) în care reactanţii sînt dozaţi într-un reactor cu agitator de capacitate adecvată pentru introducerea şi evacuarea simultană a unei cantităţi egale de produse de reacţie.

Practic se ilustrează cu următorul exemplu : într-un reactor cu agitare continuă avînd un volum util de 1 600 ml, materialele indicate în tabelul XXX.2 se dozează simultan pentru a da o materie primă cu 16% monomer faţă de materia totală. Reactorul este termostatat la 52 °C şi se menţine un strat de azot deasupra reactanţilor. Conversia monomerului în polimer este de 67%. Precipitatul se scoate cu o viteză de 1 602,5 g/h,

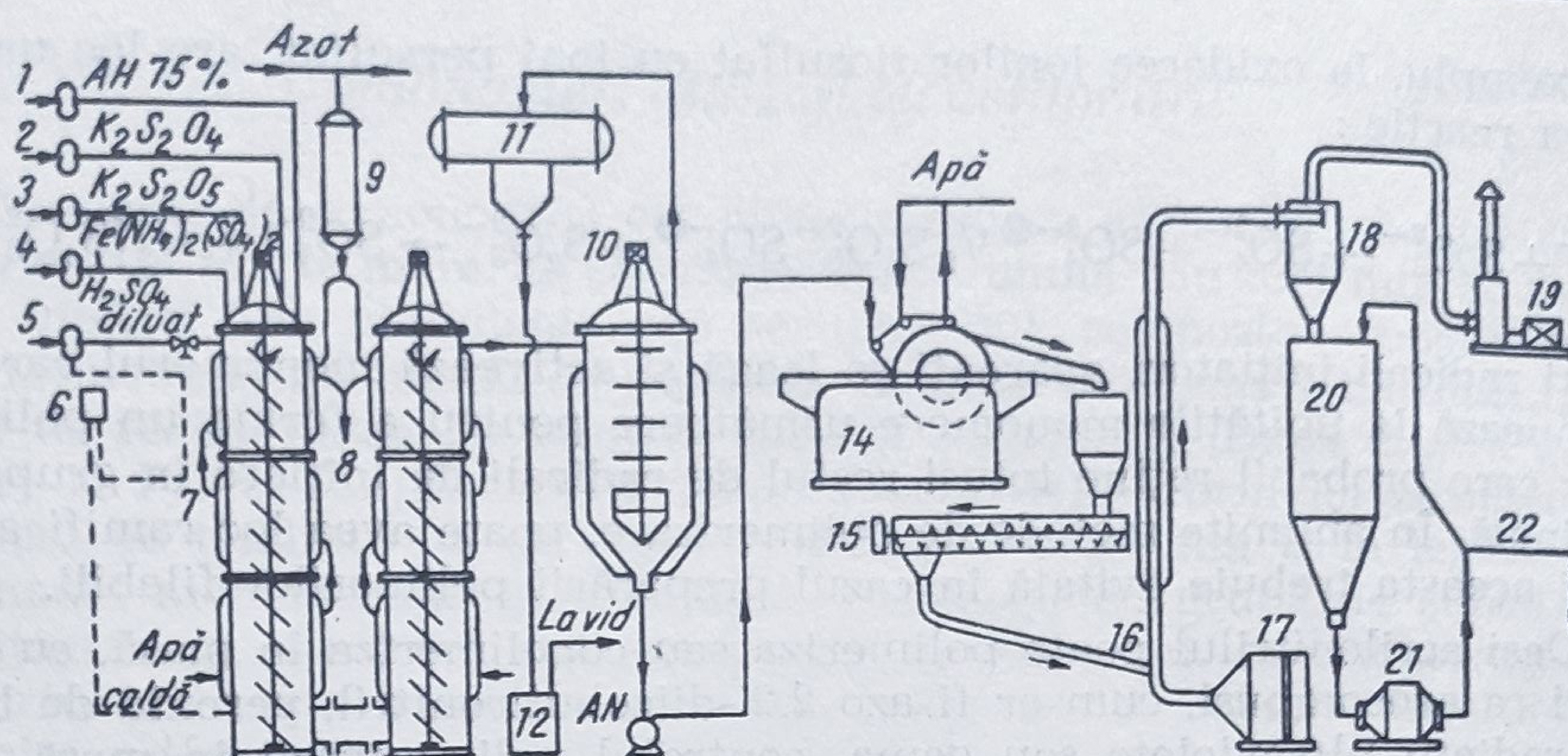


Fig. XXIX.1. Polimerizarea continuă a acrilonitrilului.

1—5 — pompe; *6* — *p*H-metru; *7—8* — coloane de polimerizare; *9* — refrigerent; *10* — evaporator; *11* — condensator; *12* — vas de condensare pentru monomer nereacţionat; *13* — pompă; *14* — filtru rotativ sub vid; *15* — transportor elicoidal; *16* — conducte pentru aspiraţie pneumatică; *17* şi *18* — ciclon; *19—20* — siloz; *21* — suflantă; *22* — transport pneumatic.

se filtrează şi copolimerul se spală cu apă pînă este liber de săruri, acid şi monomer rezidual. Polimerul este centrifugat pentru a elimina apa şi apoi se sfarmă şi se usucă cu aer cald la 60 °C apoi se pulverizează pentru a uşura dizolvarea.

TABELUL XXX.2

Materialele utilizate la polimerizarea acrilonitrilului filabil

Reactanţi	Viteza de dozare, g/oră
94% acrilonitril, 6% acrilat de metil	400
0,25% soluţie apoasă de persulfat de potasiu	600
0,50% soluţie apoasă de metabisulfit de potasiu	600
soluţie 2 normal de acid sulfuric	2,5

Monomerii nereacţionaţi se recuperează din filtratul copolimerului, mai întîi prin aducerea soluţiei apoase la *p*H — 8 pentru a opri continuarea polimerizării, şi apoi se distilă pentru a obţine amestecuri binare sau ternare de monomeri şi apă, care fierb relativ jos.

XXX.2. **Formarea fibrelor poliacrilonitrilice**

Polimerizarea frecvent folosită pentru acrilonitril are loc în emulsia apoasă, utilizînd un sistem redox, şi obţinîndu-se o pulbere care se filtrează, se spală şi se usucă şi apoi se trece la dizolvare [65].

S-a studiat mult polimerizarea într-un solvent, cu filare directă fără separarea polimerului, folosindu-se ca solvent dimetilformamidă, dimetil-

sulfoxid, carbonat de etilenă și soluții concentrate de clorură de zinc în apă. În general în industrie se aplică metoda separării polimerului și dizolvarea sa ulterioară în vederea filării din dimetilformamidă, dimetil-sulfoxid, carbonat de etilenă sau din solvenți anorganici (acid azotic, rodanuri, clorură de zinc). Procedeul polimerizării în soluție și a filării directe este în curs de dezvoltare. Practic nu se filează soluții de poliacrilonitril, ci comonomeri binari sau ternari care conțin acid metacrilic, acrilat de metil, vinilpiridină, acetat de vinil, acid itaconic, α-metilstiren etc.

Filarea fibrelor poliacrilonitrilice se poate realiza prin metoda umedă sau prin metoda uscată, soluțiile din dimetilformamidă, putînd fi filate prin ambele procedee. Cu toți ceilalți solvenți, se filează numai prin procedeul umed. În majoritatea cazurilor soluțiile în dimetilformamidă se filează prin procedeul uscat. Astfel se obțin cele mai cunoscute fibre poliacrilonitrilice, ca de exemplu Orlon și Dralon ; fibra Dralon putîndu-se fila prin ambele metode [64, 65].

Fibrele obținute din dimetilformamidă prin procedeul uscat se caracterizează prin voluminozitate și capacitate de revenire foarte bună, și tușeu plăcut. Fibre de calitate superioară cu finețea de 1,8—8 den se produc în mod curent prin procedee de filare umedă ; iar fibrele cu titru mai mare decît 8 den se filează exclusiv prin procedeul umed. În consecință în funcție de domeniile de utilizare și procedeele care se aplică fibrele se filează fie prin procedeul uscat, fie prin procedeul, umed.

Deși prin copolimerizare afinitatea tinctorială se îmbunătățește considerabil, nu se depășește în general procentul de 15% comonomer, căci se înrăutățesc stabilitatea dimensională și capacitatea de revenire elastică.

În cazul în care conținutul de acrilonitril scade sub 85%, fibrele poartă denumirea de fibre modacrilice sau fibre acrilice modificate.

Pentru a asigura filarea fără dificultăți, prima condiție constă în filtrarea și desaerarea riguroasă a soluției, care poate să conțină 15—30% polimer. Din momentul dizolvării și pînă la filare, soluția trebuie depozitată o anumită perioadă de timp și menținută la o temperatură prescrisă, viscozitatea soluției fiind de ordinul a 200 P.

La mașinile de filat moderne, cu filiere care au 20 000 orificii, capacitatea de producție este de 300—400 kg/24 h pentru fiecare duză. Extrudarea se poate face atît orizontal cît și vertical, iar etirarea se face în general în 2 trepte, solventul se îndepărtează în băi succesive, ultima baie servind totodată pentru avivarea cablului.

Prin circulația în contracurent apa se încarcă progresiv cu solvent, astfel că concentrația băii de coagulare este de 10—40% solvent.

Temperatura băii variază mult în funcție de tehnologia aplicată și anume de la temperatura ambiantă (20—22 °C) pînă la 95 °C. Temperaturile băilor de etirare se mențin foarte aproape de 100°, iar cablul avivat este trecut apoi într-un uscător cu cilindri.

Pentru obținerea de fibre cu contracție redusă, se procedează la încrețire prin comprimare, uscare, fixare și contracție. Cablul este tăiat la

lungimea prescrisă, fibrele sînt afînate pneumatic şi apoi presate sub formă de baloturi. Pentru obţinerea de fibre cu contracţie ridicată, se procedează la o etirare suplimentară la cald după uscare, se încreţeşte prin comprimare şi se trece imediat la tăiere.

La maşinile de filare uscată cu DMF se ating viteze mari prin încălzirea gazelor care provoacă evaporarea solventului la 330—350 °C şi folosirea de filiere inelare cu circulaţia gazelor prin orificiul central. Pentru debitul aerului de 120 m^3/h/filieră şi încărcarea cu 340 g/m^3 DMF curgerea rămîne laminară. Gazul se răceşte în contact cu filiera cu 30—50 °C şi la partea inferioară a nişei de filare ajunge la 160 °C. DMF antrenată de curentul de aer este recuperată. Conţinutul final de DMF este de 1—2 g/m^3, iar gazele sînt reîncălzite şi refolosite pentru formarea filamentelor prin evaporarea solventului, la extruderea soluţiei prin orificiile filierei.

Firele care provin de la mai multe filiere sînt reunite sub formă de cablu şi colectate într-o cană care se roteşte încet. Pentru dimensiuni mari ale cănii, de aproximativ 2,5 m^3, rotirea este numai intermitentă. Cănile sînt prevăzute cu un sistem automat de schimbare, pentru a se menţine o greutate constantă de cablu în fiecare cană. Viteza de filare variază între 250 m/min pentru filamente de 5—6 den şi 350 m/min pentru filamente de 1,5 den. Cănile sînt transportate la un rastel şi cablurile sînt etirate pe laminoare cu cinci sau şapte cilindri.

În vederea etirării, cablul trece printr-o baie care conţine o soluţie diluată de DMF, încălzită la 95—98 °C. Băile sînt intercalate între două maşini de etirat şi operaţia are loc în două faze. După etirare se aplică aceeaşi prelucrare atît la cablurile filate prin procedeul umed cît şi uscat

După etirare cablul mai conţine cîteva procente de solvent şi trebuie spălat, ceea ce se realizează pe o maşină de spălat cu trei etaje. Între două băi, (în total 6) cablul este stors. Ultima baie este folosită ca baie de avivare. Urmează uscarea cablului pe o maşină cu 10—40 cilindri, încălziţi cu abur sau cu apă caldă. Dacă cablul se prelucrează în fibre cu contracţie ridicată, toţi cilindri au aceeaşi viteză periferică. Pentru fibre cu contracţia redusă viteza cilindrilor se reduce progresiv, pe baza unei curbe de contracţie stabilită experimental.

Pentru obţinerea de fibre cu contracţie foarte ridicată, cablul este supus unei etirări suplimentare la cald pe un sistem de şapte sau opt cilindri şi trecere printr-un canal unde vine în contact cu abur. Supraîncălzirea aburului uscat pînă la 230 °C se poate face electric. Ecluze montate la intrarea şi la ieşirea cablului evită pierderi prea mari de abur. În continuare, cablul este texturat într-o maşină de încreţit prin comprimare. Lăţimea camerei corespunde cu 25 mm pentru fiecare 100 000 den.

Ultima operaţie este postfixarea, în urma căreia contracţia cablului devine aproape nulă. Lungimea maşinilor de fixat sau a uscătoarelor cu bandă se reduce mult prin introducerea cablului într-o instalaţie în formă de J cu posibilitatea de pătrundere a aerului. La partea superioară cablul

este uscat, la mijloc fixat și decontractat, iar la partea inferioară răcit. Pentru o producție de 10—20 tone/zi înălțimea instalației de fixare se reduce la 4 m. Cablul fixat este trecut prin convertere pentru transformare în pale sau tăiat cu mașini sistem „Gru-Gru".

Pentru nici o altă fibră nu există posibilități atît de variate de fabricare și de tratare ca pentru fibrele poliacrilonitrilice. La aceasta se mai adaugă ca un element principal numărul extrem de mare de copolimeri filabili, care diferă prin constituția monomerilor și proporția lor. Pe lîngă numeroasele tipuri de fibre poliacrilonitrilice, care se deosebesc prin finețe, lungime, capacitate de contracție și formă de livrare, există în cadrul acestei grupe fibre care diferă prin constituția lor și deci prin unele din proprietățile lor de bază, ca de exemplu afinitatea lor pentru coloranți sau rezistența față de anumiți agenți agresivi, fibre care corespund în mod special anumitor domenii de utilizare.

XXX.3. Structura fibrelor poliacrilonitrilice poroase

La filarea fibrelor din soluții concentrate de polimeri, numărul și dimensiunile micro- și macrodefectelor din structură depind de o serie de factori, printre care cei mai importanți sînt : proprietăți termodinamice ale sistemului polimer (solvent) coagulant, parametri hidrodinamici ai procesului, raportul dintre coeficienții de difuzie ai solventului și coagulantului, temperatura etc.

O însemnătate deosebită are modul cum se face îndepărtarea fazei lichide din fibră în operația de spălare și uscare precum și fazele de etirare a firului într-un mediu fluid de plastifiere și tratarea termică ulterioară.

Pentru cercetarea structurii poroase a fribrelor se utilizează diverse metode ca : microscopie optică și electronică, penetrometria cu mercur, măsurarea adsorbției, calorimetria, determinarea densității.

Krasnov și colaboratorii [66] au folosit mai multe metode pentru studierea porozității fibrelor pe bază de poliacrilonitril (PAN) în diferite stadii ale proceselor de filare, etirare, tratare termică și au încercat diferite condiții de îndepărtare a fazei lichide din fibrele proaspăt filate cu ajutorul solvenților organici și uscare ulterioară în vid.

Pentru probe, s-au utilizat fibre din copolimeri ai acrilonitrilului obținute prin două procedee : filare din soluții de dimetilformamidă (DMF) și filare din soluții de rodanură de sodiu.

Ca substanțe de incluziune, s-au folosit lichide organice cu diferite tensiuni superficiale : etanol, acetonă, heptan, hexan, eter de petrol.

Suprafața specifică s-a determinat prin absorbția azotului la temperatură coborîtă.

Volumul specific şi repartiţia pe dimensiuni a porilor au fost măsurate cu un porozimetru cu mercur în domeniul de presiune de la 20 la 2 000 kg/cm^2. Prin diferenţierea grafică a curbelor integrale de variaţie a volumului total al porilor în funcţie de presiune s-a obţinut repartiţia diferenţială a porilor după raza efectivă r_{ef}.

Porozitatea volumetrică relativă a fost definită ca raportul dintre volumele specifice ale macro şi microneomogenităţilor faţă de volumul specific total :

$$\gamma = \frac{V - V_0}{V}$$

unde : V este volumul specific al fibrei determinat experimental ;

V_0 — volumul specific al unui polimer ideal cu porozitatea zero.

Drept model, s-a ales un cristal de polimer ideal cu reţea hexagonală care la poliacrilonitril are densitatea de 1,262 g/cm^2 iar $V_0 = 0{,}792$ cm^3/g.

În afară de metoda penetrometrică cu mercur, porozitatea relativă a mai fost măsurată prin încă alte două metode şi anume, din densitatea geometrică şi din densitatea de flotaţie.

Densitatea geometrică a fost calculată din lungimea, greutatea şi secţiunea transversală a unei fibre elementare fotografiată la microscopul optic.

Din densitatea de flotaţie măsurată într-un amestec toluen-tetraclorură de carbon s-a calculat porozitatea relativă internă ($\gamma_{int.}$) definită prin volumul porilor deschişi accesibil lichidului de flotaţie.

În toate măsurările porozitatea relativă determinată cu mercur (γ_{Hg}) şi cea geometrică (γ_{geom}) au fost identice, ele reprezintă porozitatea relativă totală şi se calculează din formulele :

$$\gamma_{Hg} = \frac{V_{Hg}}{V_{Hg} + V_0} \; ; \quad \gamma_{geom.} = \frac{d_0 - d_{geom.}}{d} .$$

Porozitatea internă se află din formula :

$$\gamma_{int.} = \frac{d_0 - d_{rel.}}{d_0} .$$

Porozitatea relativă determinată de porii închişi este diferenţa dintre $\gamma_{geom.}$ şi $\gamma_{int.}$ şi reprezintă în cazul fibrelor poliacrilonitril filate proaspăt din dimetilformamidă, aproximativ 10—25% din volumul total al porilor. Valoarea scade cu creşterea conţinutului de dimetilformamidă din baia de coagulare.

XXX.3.1. *Structura fibrelor poliacrilonitrilice filate din dimetilformamidă pe cale umedă*

Structura fibrelor se modifică după conținutul de DMF din baia de coagulare, după gradul de etirare și condițiile de tratare termică. Fibrele proaspăt filate au valori mari pentru suprafața specifică (S de la 30—80 m^2/g) și pentru volumul total al porilor (V_{Hg} de la 0,6—1,6 cm^3/g), ceea ce indică un număr mare de pori capilari. Valorile calculate pentru γ_{Hg} și $\gamma_{geom.}$ arată că microporii reprezintă 40—70% din volumul fibrei. Pe măsură ce crește conținutul de DMF din baia de coagulare, cresc atît S cît și V_{Hg}, dar odată cu creșterea porozității se produc modificări ale macrostructurii.

Microneomogenitățile se micșorează ca dimensiune, dar numărul lor se mărește, așa cum s-a constatat la microscopul electronic și din porozimetria cu mercur. Reprezentînd curbele de repartiție a porilor după mărime, s-a constatat că majoritatea au raza efectivă de ordinul de mărime de 200—400 Å. Cu creșterea conținutului de dimetilformamidă din baie, procesul de coagulare decurge mai încet și este mai uniform în secțiunea fibrei. Porozitatea volumetrică relativă (γ_{Hg} și $\gamma_{geom.}$) crește, iar cea internă ($\gamma_{int.}$) scade. Prin etirarea fibrelor în stare de gel și prin tratamentul termic ulterior au loc modificări esențiale în macrostructura și porozitatea fibrelor. Se observă o compactizare a elementelor structurale ca urmare a micșorării volumului cavităților goale și a neomogenităților structurale în special în spațiile dintre fibrile. Compactizarea are loc în toată masa fibrei și se constată prin scăderea concomitentă a suprafeței specifice, a volumului total al porilor și a porozității volumetrice relative.

Prin etirare se produce o compactizare treptată, iar prin micșorarea razelor efective și a numărului de macropori scade porozitatea, astfel că la fibrele etirate r_{ef} este de 50—100 Å.

Prin incluziunea de solvenți organici în fibrele proaspăt filate și îndepărtarea ulterioară a solventului în vid se modifică porozitatea. Cu cît este mai mică tensiunea superficială a lichidului, cu atît crește suprafața specifică și volumul specific al porilor.

XXX.3.2. *Structura fibrelor poliacrilonitrilice filate din rodanură*

Filarea poliacrilonitrilului din soluția apoasă de sulfocianură de sodiu se caracterizează printr-o serie de particularități. Fibrele proaspăt filate posedă o suprafață specifică mică ($S=0,3$ m^2/g), valoare foarte apropiată de cea ideală, porozitate totală minimă ($V_{Hg}=0,06$ cm^2/g) și porozitate

internă de asemeni scăzută ($V_{int.}$=0,059). Structura compactă a fibrei lipsită practic de porozităţi microcapilare se datorează probabil unui proces de coagulare uniform pe toată secţiunea fibrei şi elasticităţii ridicate a gelului de polimer.

Prin etirare apare o rarefiere a structuri, care se datorează probabil unor fenomene de orientare pe direcţia transversală a elementelor structurale în baia de coagulare şi pe direcţia longitudinală în procesul de etirare. Uscarea şi tratarea termică nu modifică practic porozitatea fibrelor orientate.

Incluziunea solvenţilor organici urmată de uscare în vid schimbă esenţial structura fibrelor. Creşterea însemnată a suprafeţei specifice (pînă la 133 m^2/g) şi a porozităţii relative (γ_{Hg}=0,433) are două cauze. Prima, prin interacţiunea gelului de polimer cu lichidul organic se formează o structură capilară cu porozitate avansată în care microcapilarele sînt legate cu suprafaţa fibrei. A doua — tensiunile apărute în urma diferenţelor la evaporarea lichidelor organice fac să se contracte în mod diferit pereţii capilarelor. Porozitatea fibrelor tratate diferă cu tensiunea superficială a lichidului.

O caracteristică a fibrelor PAN filate în rodanură este repartiţia relativ strînsă a dimensiunii porilor. Din curbele de distribuţie s-a constatat că predomină porii cu r_{ef}=100 pînă la 200 Å. Faptul că o fibră cu porozitate ridicată prezintă o asemenea structură uniformă, se datorează condiţiilor în care are loc formarea unui gel omogen şi elastic în sistemul $NaCNS/H_2O$.

La noi în ţară la Combinatul de fibre sintetice Săvineşti se fabrică fibre poliacrilonitrilice Melana prin filarea umedă a unei soluţii de poliacrilonitril şi alţi polimeri în carbonat de etilenă. Fibrele obţinute care îşi găsesc principala utilizare în industria de tricotaje se bucură de o apreciere bună pe piaţa mondială avînd caracteristici superioare. În tabela XXX.3 se compară fibre melana cu fibrele naturale.

TABELUL XXX.3

Principalele caracteristici ale fibrelor acrilice melana, comparativ cu alte fibre naturale şi artificiale

Tipul de fibre	Rezistenţa, g/den		Alungire, %		Greutatea specifică, g/cm^3
	Condiţionat	Umed	Condiţionat	Umed	
Melana	2,3—3,5	1,75—2,70	40—55	—	1,16
Lîna	1,0—1,7	0,76—1,63	25—35	25—50	1,31
Bumbac	3,0—4,9	—	3—7	—	1,54
Viscoză	1,5—2,4	0,70—1,20	25—35	—	1,52

Melana rezistă la acţiunea agenţilor chimici diluaţi : acizi, baze, oxidanţi şi solvenţi organici. Ea nu pune probleme în filaturile textile şi poate fi prelucrată singură sau în amestec cu alte fibre.

XXXI. Fibre pe bază de poliolefine

XXXI.1. Polietilena

Pînă de curînd, polimerizarea etilenei se iniţia cu iniţiatori radicali liberi, ca peroxizii şi compuşii azoici. Unul dintre cei mai folosiţi catalizatori a fost oxigenul molecular. Probabil că polimerizarea este iniţiată de radicali liberi formaţi prin oxidarea etilenei cu oxigen. Cele mai eficiente polimerizări ale etilenei s-au efectuat la presiuni mari, în jurul a 1 000 at sau peste această valoare. La aceste presiuni, densitatea este suficient de mare pentru ca moleculele să se găsească într-o concentraţie mai apropiată de cea a unui lichid, decît de a unui gaz, chiar şi la temperaturi peste temperatura critică. În acest sistem, concentraţia poate fi modificată prin variaţiile de presiune, astfel încît concentraţia monomerului devine un parametru reglabil pe lîngă temperatură, catalizator etc. [67].

Polimerii obţinuţi prin polimerizarea etilenei la presiune mare pot avea mase moleculare cuprinse între 10 000—40 000 şi au de obicei un procent mare de ramificaţii formate din catene lungi şi scurte, precum şi un anumit grad de nesaturare şi oxigen carbonilic. Polietilena astfel obţinută poate conţine pînă la 40—75% zone cristaline, depinzînd în mare parte de gradul de ramificare a probei. Cristalitele au dimensiuni uniforme pînă la 300 Å sau şi mai mari şi sînt alcătuite din lanţuri metilenice la o distanţă care se repetă de 2,53 Å. Lanţurile par să se aşeze unul lîngă altul în cristale.

Cristalinitatea polimerului scade cu creşterea temperaturii. Sub circa 60—80 °C polietilena devine insolubilă, dar peste această temperatură se dizolvă în hidrocarburi, tetraclorură de carbon şi alţi solvenţi nepolari.

Cînd fibrele sînt complet etirate la temperaturi apropiate de punctul de topire, axele lanţurilor moleculare sînt orientate cu cîteva grade faţă de axa fibrei. Cînd fibrele sînt etirate la rece sau cînd fibrele orientate se relaxează, se constată un fenomen mai complex de orientare cristalină, care nu este încă bine clarificat. Tenacitatea fibrei şi modulul lui Young al fibrelor orientate sînt influenţate de procentul de ramificare care scade cu gradul de cristalizare.

Polietilena cu masa moleculară cuprinsă între 10 000—40 000 poate fi filată din topitură în fibre fine în timp ce polimerii cu masa moleculară mai mare pot fi filaţi din topitură sau în soluţie în monofilamente. Punctul scăzut de topire şi temperatura joasă de etirare fac polietilena neadecvată pentru majoritatea aplicaţiilor textile, dar monofilamentele cu diametru de 0,1—1,0 mm şi-au găsit unele aplicaţii în materialele de tapiţat. Polietilena mai are şi alte dezavantaje din punct de ve-

dere al aplicării ei la fibre şi anume inflamabilitate mare şi stabilitate mică în aer liber.

În jurul anului 1950 s-a elaborat un nou procedeu industrial de polimerizare a etilenei prin cataliză ionică eterogenă. S-au folosit mai multe sisteme catalitice, printre care alchilii metalelor, oxizii metalelor etc., majoritatea avînd avantaje şi dezavantaje. Polietilena obţinută cu aceşti catalizatori are o masă moleculară foarte ridicată în comparaţie cu polimerul preparat la presiune mare, are o ramificare mult mai redusă, un punct de înmuiere mai ridicat şi este mult mai rigidă. Din cauza acestor îmbunătăţiri aduse proprietăţilor, se crede că aceşti polimeri îşi vor găsi aplicaţii din ce în ce mai mari în textile [68].

Aceleaşi metode de polimerizare se aplică ω-olefinelor ca propilena, care nu au fost polimerizate ca materiale termoplastice anterior acestor descoperiri. În felul acesta, se poate obţine nu numai polipropilenă cu greutate moleculară mare, dar şi un polimer foarte cristalin din cauza polimerizării stereospecifice în care toate grupele metilice se găsesc pe aceeaşi parte a lanţului. Aceşti polimeri constituie în momentul de faţă obiectul cercetărilor al mai multor grupuri de cercetători din punct de vedere al aplicaţiilor textile.

XXXI.2. Politetrafluoretilena

Tetrafluoretilena pură poate polimeriza violent chiar şi la temperaturi joase. Temperaturile înalte generate pot provoca explozii dînd cărbune şi tetrafluorură de carbon.

Politetrafluoretilena se poate prepara industrial prin procedee de polimerizare în emulsie sau suspensie folosind catalizatori radicali liberi la presiuni nu prea mari. Iniţiatorii şi emulgatorii sau stabilizatorii de suspensie trebuie să fie anorganici pentru a preveni carbonizarea reziduurilor în procedeele termice de fabricare a polimerului finit.

Polimerizarea. Procesul de polimerizare a tetrafluoretilenei are loc mult mai uşor decît în cazul etilenei, cu degajare mare de căldură (peste 20 000—25 000 kcal/mol) şi se desfăşoară printr-un mecanism radicalic. Pentru desfăşurarea normală a polimerizării este necesară evacuarea continuă a căldurii pentru ca reacţia să nu decurgă violent şi chiar cu explozie. În mod obişnuit [69], polimerizarea are loc în şarje, în autoclave din oţel inoxidabil cu agitator şi manta de răcire, la temperatura de 70—80 °C şi presiunea de 40—100 at, în mediu apos, în prezenţa iniţiatorilor de reacţie, peroxizi. În această metodă, la 10—15 p.gr. monomer se iau circa 160 p.gr. apă şi 0,14 p.gr. persulfat de amoniu.

În unele patente [70] în calitate de iniţiatori de polimerizare s-au utilizat peroxizi organici în prezenţa oxigenului. Polimerizarea avea loc în mediu apos la presiune de 70 at şi la o temperatură de 55—240 °C.

Într-o altă metodă [71] se utilizează apa pentru transferul de căldură și se folosesc peroxizi anorganici. În acest caz, condițiile de lucru sînt: 2 p. apă și 1 p. tetrafluoretilenă, la temperatura de 20—100 °C și presiunea de 20—200 at.

În [72] se descrie obținerea PTFE într-un reactor cu talere de argint umplute cam o treime cu o soluție formată din 0,2 p. persulfat de amoniu, 1,5 p. borax, 100 p. apă și 30 p. monomer la $pH=2$. Polimerizarea are loc la 80 °C, sub agitare timp de o oră. Se obține un randament de 86% în polimer.

În afară de peroxizi, ca inițiatori s-au dovedit mai eficace sistemele redox cu urme de cation feros, ca activant, care la temperaturi joase dau radicali suficienți, ceea ce duce la o desfășurare rapidă a polimerizării.

În instalația firmei „Hoechst" viteza de reacție este reglată automat ca și măsurarea temperaturii. Pentru aceasta se utilizează un sistem de răcire propriu cu metanol [73].

În metodele enumerate se obțin polimeri granulari în suspensie cu masa moleculară mare. Granulele separate prin filtrare, se spală, se usucă și se prelucrează după tipul dorit.

Prelucrarea polimerului brut se face luînd măsuri exigente de curățenie, deoarece cantități neînsemnate de praf sau impurități organice (vapori de solvenți) pot conduce la rizuri, pori sau pete, cu diminuarea concomitentă a caracteristicilor fizico-mecanice.

Se poate opera și în dispersie, cînd se obține un polimer cu masa moleculară mică. La obținerea dispersiilor se va avea în vedere că agenții tensioactivi obișnuiți sînt inhibitori. Se pot utiliza acizi polihalogenați.

PTFE este un polimer cu catenă liniară mare, neramificată, analogă polietilenei, cu masa moleculară cuprinsă între 38 000 și 89 000 [74], și culoarea fildeșului. Proprietățile cele mai remarcabile ale polimerului sînt slaba conductibilitate termică, indici dielectrici foarte ridicați și un factor de putere mic independent de frecvență și temperatură. Este un excelent izolant electric. Nu este udat de apă, nu o absoarbe, iar rezistența la îmbătrînire și intemperii este excelentă. Are un coeficient de frecare foarte slab. Coeficienții de frecare static și dinamic sînt egali cu ai gheții umede pe gheață umedă (tabelul XXXI.1).

Este cel mai bun material antiaderent și puține substanțe se pot lipi de suprafața sa fără un tratament special, care modifică constituția chimică.

PTFE rămîne destul de dură și are o rezistență destul de mare pînă la temperatura de topire. După menținerea timp de o lună la 300 °C, rezistența sa scade cu numai 10—15%. Domeniul de utilizare a PTFE este de la —60 la +327 °C. O proprietate interesantă a polimerului este menținerea elasticității la temperaturi scăzute (chiar la —100 °C), devenind fragil numai la temperatura aerului lichid.

Acțiunea radiațiilor nucleare, în prezență de puțin oxigen, influențează în mare măsură efectul expunerii. În prezența oxigenului efectul

TABELUL XXXI.1

Proprietăţile fizico-mecanice ale politetrafluoretilenei

Proprietăţi	Valoare	Metoda
Densitatea în vrac, g/cm³	2,14–2,18	DIN 53479
Rezistenţa la tracţiune, la 23° C, în kg/cm²	150–280	ASTM D 638-58 T
Alungirea la 23 °C, în %	200–400	ASTM D 638-58 T
Rezistenţa la flexiune, la 23 °C	nu se rupe	ASTM D 792-50
Rigiditatea la 23 °C, în kg/cm²	4 200	ASTM S 747-58 T
Rezilienţa, IZOD: 57 °C, în kg/cm²	0,11	ASTM D 256-56
23 °C	0,22	
77 °C	0,33	
Solicitare la comprimare pentru 1% deformare la 23 °C, în kg/cm²	42	ASTM D 659-54
Deformare sub sarcină, la 50 °C, în % – 85 kg/cm², 24 ore	4–8	ASTM D 621-59
140 kg/cm², 24 ore	25	
Temperatura de flexiune sub sarcină de 4,6 kg/cm², în °C	120	ASTM D 648-56

acestora asupra proprietăţilor fizice şi electrice se manifestă, cînd doza de radiaţii nucleare, independentă de valoarea lor, atinge circa $4 \cdot 10^4$ rad. În absenţa oxigenului se observă o variaţie mică a proprietăţilor PTFE, chiar dacă doza de radiaţii este superioară.

Proprietăţile dielectrice suferă alterări mari în cîmpul de joasă frecvenţă (ordinul de 60 °C/s), în timp ce la frecvenţe mai ridicate (1 000 °C/s) se observă o alterare a proprietăţilor de 20% la acţiunea radiaţiilor nucleare.

Punctul de înmuiere al PTFE în stare cristalină este de 327 °C. La temperaturi mai joase există două tranziţii reversibile la 19° şi 30 °C, care provoacă o variaţie de densitate de 1% [75]. La presiunea atmosferică se observă trei faze cristaline : faza I, sub 19 °C, faza II-a între 19 şi 30 °C şi faza a III-a peste 30 °C.

Atomii de fluor conferă o mare rigiditate scheletului moleculei. Moleculele au tendinţa de a se dispune paralel unele cu altele şi de a forma, în sînul unei faze amorfe, dezordonate, regiuni de ordine zise „cristaline". Aceste zone se pot măsura prin difracţia razelor X, birefrigerenţa luminii polarizate, prin cîteva benzi caracteristice de absorbţie în infraroşu, prin oscilaţia de relaxare a pendulului de torsiune sau şi mai simplu, prin variaţia densităţii la temperatură determinată, căci faza amorfă şi cea cristalină nu au aceeaşi densitate. Încălzit lent, polimerul „cristalizează". Ridicarea temperaturii măreşte amplitudinea vibraţiilor de rotaţie moleculară, ceea ce provoacă două efecte inverse asupra gradului de cristalinitate [76]. La început, agitarea termică poate duce la creşterea cristalinităţii, regiunile ordonate servind de gemeni, iar ca urmare dezordinea se micşorează şi dispare la o temperatură bine determinată, care

este temperatura de topire. Intervalul de repetiție simetrică a lanțului este de 16,8 Å și grupele CF_2 se repetă la intervale regulate în lungul catenei răsucite în spirală, în care există 13 atomi succesivi de carbon, pentru o torsiune de 180 °C. Între 19 și 30 °C (faza a II-a) intervalul de repetiție crește la 19,5 Å și necesită 15 atomi de carbon pentru o torsiune de 180 °C. Peste 30 °C (faza a III-a), apare dezordinea și uneori compusul conservă configurația moleculei numai la temperaturi inferioare, în care lanțurile se deplasează și se rotesc în jurul celei mai lungi axe a lor, după unghiuri variabile, care tind a se mări cu temperatura. Structura în spirală provine din necesitatea de a lăsa spațiu atomilor de fluor mari (raza Van der Waals 1 : 35 Å). Rotația la nivelul fiecărui lanț se traduce printr-o ușoară deschidere a unghiurilor la 116°, care desface atomii și permite ca intervalul minim între atomii de fluor să atingă 2,7 Å. PTFE încălzită la temperaturi de peste 250 °C începe să se descompună foarte lent, eliberînd cantități mici de produse gazoase. La peste 400 °C, cantitatea acestor produse crește rapid. Printre produsele de descompunere ale PTFE s-au identificat perfluorizobutilena și octafluorciclobutanul, rezultat din dimerizarea tetrafluoretilenei :





La 700 °C produșii de descompunere ard. În ceea ce privește rezistența la coroziune, PTFE este o substanță stabilă, care se deosebește de alți produși macromoleculari prin inerția chimică (tabelul XXXI.2) de unde și numele de „platină organică“ [77]. Nu se dizolvă și nu se umflă în nici unul dintre solvenții organici cunoscuți. Nu este atacat nici de apa regală. La presiune atmosferică și pînă la 300 °C, numai metalele alcaline topite pot avea o acțiune vizibilă asupra polimerului. La presiuni mai mari, fluorul gazos, cîteva hidrocarburi puternic fluorurate, trifluorura de clor și oxidifluorura, capabile de a ceda fluor, îl pot ataca. Produsul acestor reacții externe este tetrafluormetanul.

Politetrafluoretilena, fabricată sub denumirea comercială de Teflon de către firma Du Pont Co. este deosebit de rezistentă la solvenți, substanțe chimice corosive și temperaturi înalte. Este un material termoplastic cu aspect de ceară, ușor flexibil.

Din cauza punctului său de topire foarte ridicat și a stabilității sale joase, Teflonul nu poate fi transformat în fibre prin procedeele obișnuite. Fibrele pot fi însă obținute printr-un procedeu de sinterizare din polimerul sub formă de pulbere.

Fibrele și țesăturile din Teflon își găsesc aplicații industriale acolo unde se cere o mare rezistență chimică și termică. Asemenea aplicații sînt, garniturile pentru pompe și ventile, pînze de filtru, izolații termice și electrice, membrane și garnituri pentru industria chimică și suprafețe laminate pentru lagăre.

XXXI.3. Fibra Ftorlon

Întrucît prelucrarea fibrei teflon necesită o tehnică deosebită de filare (emulsie, suspensie), s-a căutat să se obţină o fibră pe bază de derivaţi de fluor, care să fie totuşi solubilă în solvenţi. Astfel, în U.R.S.S. s-au obţinut polimeri clorfluorvinilici, solubili în acetonă şi care pot fi filaţi din soluţie, prin procedeul uscat sau umed [78].

Pentru obţinerea soluţiei de filare s-au folosit polimeri cu greutăţi moleculare ridicate de 400 000—600 000. Concentraţia soluţiei de filare este de 12—14% polimer în acetonă. Viscozitatea soluţiei de filare preparată în condiţiile de mai sus este de 60—120 s (determinată practic prin metoda căderii bilei calibrate între două repere).

Baia de coagulare pentru fibra ftorlon este constituită dintr-o soluţie apoasă de circa 4—6% acetonă. Fibra se întinde în procesul formării pe maşina de filat cu circa 350%, obţinîndu-se o fibră cu rezistenţa de 40—50 kgf/mm^2 şi alungirea de 18—22%.

Pentru obţinerea unor rezistenţe foarte mari, fibra ftorlon se poate întinde suplimentar la cald, la temperatura de 130—145 °C, în raport de 350—500%. Rezistenţa fibrei creşte astfel pînă la 100—130 kgf/mm^2, iar alungirea scade la 8—10%. Îmbunătăţirea alungirii şi micşorarea contracţiei fibrei ftorlon se face în procesul de termofixare la 120—130 °C, timp de 60 min şi în stare netensionată. Alungirea fibrei creşte astfel la 20%.

Fabricarea fibrei ftorlon reprezintă un progres pe linia obţinerii unor fibre cu rezistenţe bune faţă de agenţii chimici, puternic agresivi. Stabilitatea termică a fibrei este mai mică decît a fibrei ftorlon, dar mult mai mare decît a fibrei clorin. Rezistenţa fibrei în stare umedă nu se schimbă, deoarece higroscopicitatea ei la $\varphi=100\%$ este de 0,04%. Rezistenţa superioară la agenţii chimici şi la temperaturi ridicate a fibrelor ftorlon în comparaţie cu fibrele clorin şi posibilitatea fabricării lor prin procedee clasice fac din această fibră unul dintre materialele de bază pentru confecţionarea articolelor tehnice speciale, folosite în industria chimică şi la protejarea instalaţiilor împotriva coroziunii.

XXXII. Fibre din derivaţi vinilici

XXXII.1. Fibre din alcool polivinilic

Molecula din alcool polivinilic ca atare nu se cunoaşte, deoarece încercările de preparare a acesteia au dat de obicei aldehidă acetică, un izomer.

Polimerul se prepară prin alcooliza acetatului de polivinil, de obicei cu un catalizator alcalin, deşi se foloseşte uneori şi un catalizator acid (H_2SO_4). Ambele tipuri de catalizator au fost folosite industrial pentru

prepararea unui polimer complet hidrolizat. Totuși alcoolul polivinilic industrial conține un procent apreciabil de grupe acetoxi intacte, diferitele grade de hidroliză dînd polimeri cu proprietăți diferite și deci aplicații diferite.

La început, producția industrială a acetatului de polivinil se baza pe polimerizarea în masă sau polimerizarea unei soluții de 50% în etanol, benzen sau acetat de etil, folosind peroxidul de benzoil sau alți peroxizi ca inițiatori. Aceste metode mai sînt încă folosite la producerea unui polimer cu greutate moleculară mică, dar cea mai mare parte a polimerului fabricat astăzi se prepară prin procedeul de polimerizare în suspensie. S-au folosit cu succes un număr mare de stabilizatori de suspensie și inițiatori radicali liberi. Aldehidele, care constituie impuritățile obișnuite ale acetatului de vinil monomer, provoacă formarea polimerilor cu masă moleculară mică și trebuie îndepărtate printr-o purificare foarte severă.

Alcoolul polivinilic este un produs solid alb sau gălbui, solubil în apă dar insolubil în majoritatea solvenților organici. Dacă se încălzește polimerul sau dacă se lasă să stea soluțiile de polimer în prezența acizilor, se poate ramifica sau reticula, formîndu-se legături de eter între catene. Încălzirea provoacă de asemenea o oarecare deshidratare însoțită de formarea dublelor legături, carbon-carbon, deseori conjugate, obținîndu-se o culoare închisă. Polimerul poate deveni insolubil în apă prin formarea acetalilor, prin reacția cu unele din numărul mare de aldehide alifatice.

Alcoolul polivinilic se pare că are o structură tip 1,3 cu grupele hidroxilice dispuse la întîmplare pe ambele părți ale lanțului. Deși are această structură, polimerul cristalizează bine, stabilindu-se o distanță care se repetă de 2,5 Å.

Deși filarea uscată a fibrelor de alcool polivinilic a fost cercetată, se aplică filarea unei soluții apoase în soluții de săruri sau de săruri și acizi drept coagulanți. Fibrele sînt produse industrial în Japonia, Coreea și S.U.A. În Europa aceste fibre sînt puțin utilizate.

În Japonia, fibrele din alcool polivinilic tratate pentru insolubilizare prin încălzire cu formaldehidă, au fost produse și puse pe piață sub denumirea de Kuralon. Aceste fibre au aspectul bumbacului ca și țesăturile fabricate din ele, iar rezistența la abraziune este bună. În R. P. D. Coreea acest tip de fibre se produce sub denumirea de „Vinalon".

XXXII.2. Fibre din clorură de polivinil

Se prepară de obicei prin polimerizarea în emulsie sau suspensie și numai rareori prin polimerizare în masă. Polimerul are o structură 1,3 cu distanță care se repetă de 5,1—5,2 Å. Stereochimia nu este încă bine stabilită, dar atomii de clor substituiți sînt probabil dispuși la întîmplare la stînga sau la dreapta lanțului. Se pare că zonele cristaline sînt mici, deoarece diagramele de difracție a razelor X sînt difuze, indicînd o slabă cristalinitate.

Monofilamentele din clorură de polivinil au fost folosite în Germania pentru aplicații ca : tapițerie, fabricarea a tot felul de rețele, a pălăriilor de paie, site pentru insecte etc.

Clorura de polivinil se prezintă sub formă de filamente continui, fibre scurte și fibre scurte cu orientare moleculară mică. Fibrele produse în Franța se vînd pe piață sub denumirea comercială de Rhovyl, Fibravyl și Thermovyl.

Fibrele sînt numai în mică măsură influențate de apă, acizi anorganici, alcalii, oxidanți, atac biologic și expunere în atmosferă. Ele se gonflează sub acțiunea multor compuși organici, dar nu și sub acțiunea alcoolului, eterului sau derivaților de petrol. Sînt neinflamabile, dar se contractă la temperaturi peste 70 °C sau peste 100 °C în cazul fibrei Thermovyl. Ele își păstrează flexibilitatea și rezistența la temperaturi pînă sub —80 °C.

Proprietățile acestor materiale le fac adecvate țesăturilor industriale și pentru unele sorturi de tapițerii. Contracția fibrelor la temperaturi potrivit de joase le fac adecvate pentru fabricarea unor tipuri de țesături cu efecte speciale. Tricoturile sînt destinate pentru tratamentul durerilor reumatice.

XXXII.3. Fibre din policlorură de vinil clorurată suplimentar

Polimerul se prepară industrial prin saturarea unei soluții de 7,8% clorură de polivinil în tetracloretan cu clor la 90 °C. Reacția este exotermă și are loc în reactoare cu manta, căptușite cu plumb timp de 24—40 ore, pînă ce conținutul în clor al polimerului crește de la 56% la 62—65%. Clorul și acidul clorhidric se elimină cu vid, soluția se răcește, polimerul se precipită cu metanol și se usucă după filtrare. O altă metodă de preparare folosită numai în instalațiile pilot, se bazează pe clorurarea unei suspensii de clorură de polivinil în cloroform la 92 °C și presiunea de 4 at.

Polimerul este rezistent la atacul chimic, la acizi și alcalii, este neinflamabil, dar are un punct de înmuiere scăzut și stabilitate mică la lumină și căldură. Este solubil în clorură de metilen, acetat de butil și acetonă.

În Germania, fibrele s-au obținut prin filtrarea unei soluții de 28% polimer clorurat în acetonă într-o baie de coagulare.

Transformarea polimerului în fibre. Din soluția de policlorură de vinil clorurată suplimentar se obțin fibre continue în monofilamente și polifilamente și fibre scurte. Procedeul de filare preferat constă din extruderea în mediu uscat, a polimerului dizolvat într-un amestec compus din părți egale de solvenți volatili, acetonă și sulfură de carbon (fig. XXXII.1).

Există însă și fabrici care mențin procedeul vechi de filare, adică extruderea în mediu umed a polimerului dizolvat în dimetilformamidă [79].

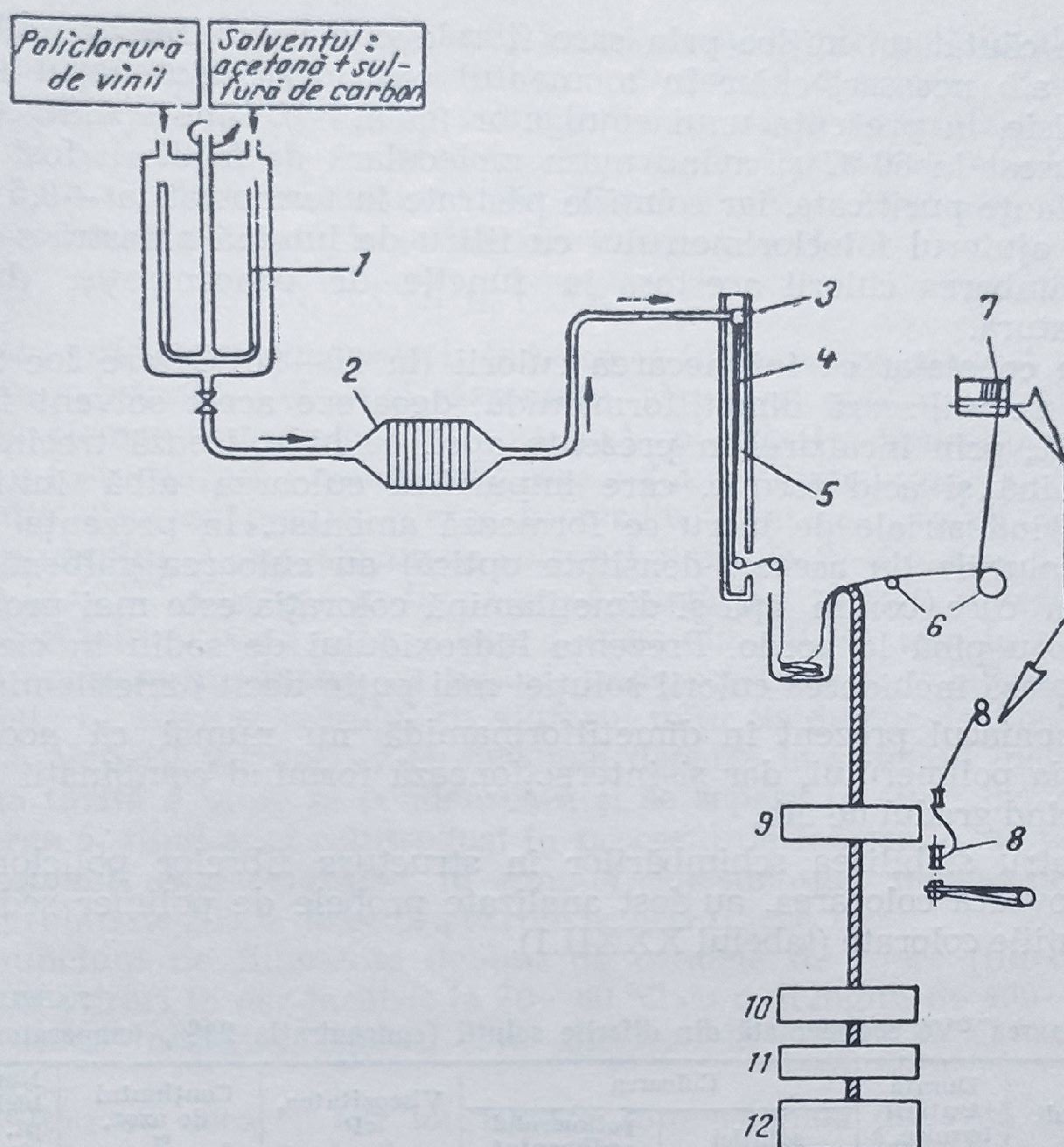


Fig. XXXII.1. Schema de fabricaţie a fibrelor policlorvinilice :

1 — aparat pentru dizolvare; *2* — filtru presă; *3* — filieră; *4* — filamente; *5* — coloană de uscare; *6* — etirarea; *7* — bobinarea; *8* — torsionarea; *9* — cablu; *10* — etirarea; *11* — tăierea; *12* — fibre scurte.

Printre dificultăţile care caracterizează acest ultim sistem trebuie menţionată tendinţa soluţiilor vîscoase de a se închide la culoare. Soluţiile de policlorură de vinil în dimetilformamidă (obţinute la 40—100 °C) îşi întunecă culoarea pînă la bordo închis în timpul scurt pînă la extrudere, iar după extrudere, fibrele rezultate îşi modifică culoarea de la alb pînă la violet murdar, în tonuri neomogene. În general, fibrele policlorvinilice se vopsesc în tonuri deschise, deci înainte de vopsire trebuie să aibă un grad de alb destul de înaintat. De aceea, albirea fibrelor policlorvinilice devine adesea o necesitate. Un grad înaintat de alb (70—80%), obţinut după extrudere se realizează cu ajutorul hipocloritului de sodiu la $pH=2$, 3, dar are loc eliberarea cu efect distructiv a clorului creîndu-se condiţii grele de muncă.

S-a căutat un mijloc prin care fibrele policlorvinilice să obțină gradul de alb necesar, chiar în momentul extruderii. Polimerul sintetizat în emulsie, în prezența unui emulgator (gelatină), bine spălat cu apă la 50 °C, uscat la 60 °C și avînd masa moleculară de 5 000, a fost dizolvat în substanțe purificate, iar soluțiile păstrate în termostat la +0,5 °C.

Cu ajutorul fotoclorimetrului cu filtru de lumină albastră s-a observat schimbarea culorii acestora în funcție de concentrație, durată și temperatură.

S-a constatat că întunecarea culorii (la 70—90 °C) are loc în cazul în care se utilizează dimetilformamidă, deoarece acest solvent fiind higroscopic, prin încălzire, în prezența apei, se hidrolizează trecînd în dimetilamină și acid formic, care impurifică culoarea albă inițială. În condiții industriale de lucru se formează amoniac. În prezența amoniacului, soluțiile (la aceeași densitate optică) au culoarea galbenă, iar în cazul în care conțin apă și dimetilamină colorația este mai pronunțată, de la roșu pînă la bordo. Prezența hidroxidului de sodiu în ciclohexan influențează închiderea culorii soluției mai puțin decît dimetilamina.

Amoniacul prezent în dimetilformamidă nu numai că accelerează distrucția polimerului, dar și interacționează formînd combinații colorate și reducînd gradul de alb.

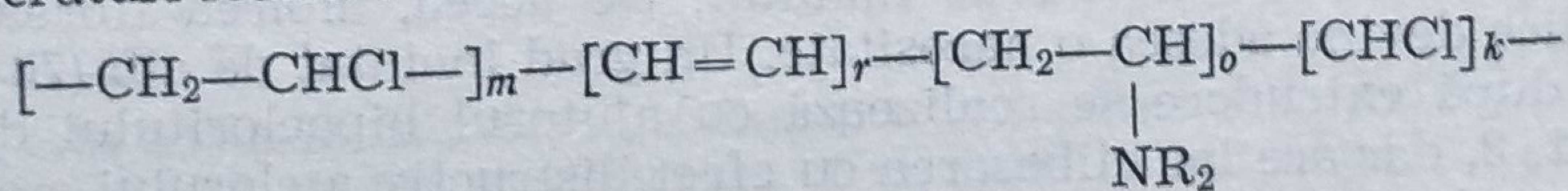
Pentru stabilirea schimbărilor în structura fibrelor policlorvinilice care provoacă colorarea, au fost analizate probele de polimer sedimentat din soluțiile colorate (tabelul XXXII.1).

TABELUL XXXII.1

Caracterizarea PVC sedimentată din diferite soluții (concentrația 23%, temperatura 20 °C)

Solventul	Durata tratării termice, *h*	Culoarea		Viscozitatea, cP	Conținutul de azot, %	Numărul dublelor legături pt. 1000 inele structur. PVC
		soluției	polimerului sedimentat			
DMF	0,5	galben deschis	alb	0,85	—	—
DMF	6,0	oranj	crem	0,80	urme	urme
DMF+1% DMA	6,0	roșu închis	roz	0,73	0,24	15
C+1% DMA	6,0	oranj	crem	0,81	0,10	1,5
C+1% DMA	20,0	roșu	roz	—	0,20	12,5

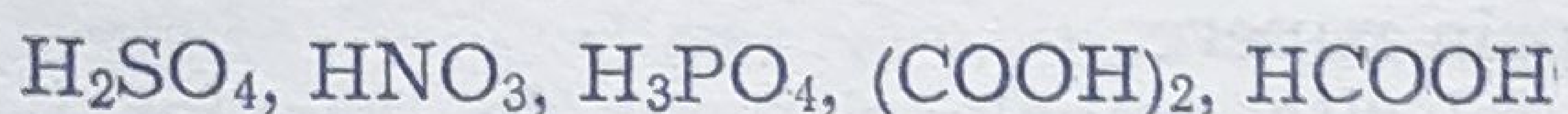
În prezența DMA, deoarece viscozitatea caracteristică polimerului se reduce oarecum, apar duble legături, iar în molecula policlorurii de vinil apare azotul. Probabil, sub acțiunea aminei, policlorura de vinil formează, la temperaturi ridicate combinații de tipul următor :



$$[-CH_2-CHCl-]_m-[CH=CH]_r-[CH_2-\underset{NR_2}{\underset{|}{CH}}]_o-[CHCl]_k-$$

unde : R=H sau CH_3

Se presupune că gruparea aminică și impuritățile polimerului (inițiator, emulgator) acționează catalitic în procesul distructiv, favorizînd formarea dublelor legături NR_2 conjugate în catena moleculară. Grupările NH_2 și NR_2 îndeplinesc rolul de auxocromi. Adaosul de substanțe cu caracter acid diminuează întunecarea culorii soluției. Acțiunea stabilizatoare a acizilor se prezintă, în ordine descrescîndă astfel :



H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, $(COOH)_2$, $HCOOH$

Pentru prevenirea degradării termice și fotochimice, au fost propuse mai multe substanțe. Cele mai răspîndite (săruri de cositor, plumb, combinații de elemente organice) nu sînt însă solubile în dimetilformamidă, de aceea a fost utilizată numai ureea care a dat rezultate bune.

Soluția vîscoasă pentru filarea în mediu uscat se prepară prin tratarea polimerului cu amestecul de solvenți timp de 2—4 h, fără încălzire și 5—7 h la 60 °C, filtrarea în filtru-presă (două trei treceri) și dezaerarea.

Filamentele extruse prin filiera *1* (vezi fig. VI.16) trec în zona încălzită *2* a sistemului închis cu tuburi, unde solvenții se volatizează apoi sînt deviate în afara sistemului cu ajutorul unui conductor de fibră situat în zona *3*. Vaporii solvenților circulă mai departe în sistemul închis, trec prin zona răcită *4* unde se condensează și se separă în stare lichidă prin deschiderea *5*, fiind apoi reintroduși în procesul de fabricație, aerul eliberat de solvenți este reîncălzit în zona *6* a sistemului închis, pentru a reveni în tubul de filare deasupra căruia se află filiera *1*.

Mănunchiul de filamente debitat de celulele de filare (filiere) este supus unei etirări în aer încălzit la 70—80 °C cu o alungire de 400—500%. Imediat după aceasta, cablul este încălzit la 115—125 °C timp de 15 minute.

Simultan cu uscarea are loc fixarea dimensională datorată relaxării macromoleculelor, al cărei efect este scurtarea fibrelor. Etirarea în fază plastică, aplicată fără încălzirea finală la circa 120 °C produce două efecte deosebit de importante, și anume :

— creșterea gradului de orientare moleculară, avînd ca urmare mărirea rezistenței fibrelor pînă la 3 gf/den,

— mărirea capacității de contracție a fibrelor pînă la 55% în tratamentele termice ca fierbere, vopsire etc.

Pentru explicarea acestui al doilea efect, trebuie menționat faptul că în masa filamentelor încălzite la peste 75 °C în tubul de filare, datorită termoplasticității, macromoleculele se eliberează de tensiunile interne și tind să se contracte pînă la poziția de echilibru. În ipoteza că asemenea fibre nu vor mai fi etirate ci încălzite (la aproape 100°), răcite și înfășurate, lungimea bobinată ar fi cu circa 50% mai scurtă decît lungimea debitată de filiere. Dacă însă după extrudere urmează etirarea, datorită puternicei tensionări fibrele se vor înfășura nescurtate pe bobine, dar vor avea în stare latentă capacitatea de a se contracta, oricînd li s-ar aplica ulterior un tratament termic la peste 75 °C. Cu cît temperatura va fi mai mare cu atît contracția va crește.

În cazul fabricării fibrelor scurte, cablul fibros este tăiat la lungimi determinate de domeniul în care se vor folosi. Pentru ca fibrele să poată fi utilizate în amestec cu lîna fină, uneori se aplică cablului 5—10 ondulaţii la cm.

Utilajele care transformă cablul fibros în fibre scurte pot fi :

— maşini care lucrează prin tăiere ;

— maşini care operează prin rupere.

Pentru unele fibre sînt folosite ambele sisteme de transformare a cablului în fibre scurte (Fibravyl). Se cere o supraveghere foarte atentă pentru a se înlătura cauzele incidentale care generează supraîncălziri.

Cablurile altor fibre policlorvinilice (Thermovyl şi Retractyl) nu pot fi prelucrate în fibre scurte prin rupere, deoarece fibrele încălzindu-se îşi schimbă caracteristicile, înainte chiar de a fi tăiate.

În funcţie de modul de combinare, a condiţiilor de temperatură şi etirare în procesul filării, tehnica fabricării fibrelor policlorvinilice permite obţinerea unor produse care nu se mai contractă ulterior. În acest caz, concentraţia soluţiilor folosite va fi în general de 20—36%, viteza de circulaţie a aerului cald de 10—200 m/min, iar etirarea fibrei se va efectua la o treaptă înaintată (400—500%) [80].

Prin copolimerizare cu 1—1,5% acrilonitril-butadienă se obţine o îmbunătăţire a afinităţii fibrelor faţă de coloranţi. Consumurile specifice pentru obţinerea unui kg de fibre extruse din soluţie binară de acetonă şi sulfură de carbon sînt : 1,02—1,08 kg policlorură de vinil, 0,17—0,22 kg acetonă şi 0,16—0,22 kg sulfură de carbon.

Filarea în mediu umed presupune folosirea solvenţilor nevolatili şi a unei soluţii de coagulare parcursă de filamentele extruse. Compoziţia soluţiei de coagulare este de 20—30% alcool metilic şi 80—70% apă, iar temperatura soluţiei de coagulare de 24—26 °C.

Principalele aplicaţii ale fibrelor sînt : la fabricarea ţesăturilor pentru filtre, a prelatelor, a corturilor, a ţesăturilor industriale şi a ţesăturilor care nu putrezesc.

XXXIII. Fibre din copolimeri

XXXIII.1. Vinyon şi Dynel

Filamentul Vinyon N şi fibrele scurte Dynel se obţin din copolimerii de clorură de vinil care conţin 20—55% comonomer acrilonitril. Acrilonitrilul se încorporează în copolimer mult mai rapid decît clorura de vinil, astfel încît copolimerul iniţial format are un conţinut mult mai ridicat în acrilonitril decît amestecul de monomer. Raporturile de reactivitate sînt de aproximativ $r_{VCl}=0,2$, $r_{ACN}=3,3$. Mulţi polimeri de acest tip

s-au preparat prin polimerizarea în soluţie sau în masă însoţită de adiţia acrilonitrilului în cursul reacţiei pentru obţinerea unui produs mai uniform. S-au făcut cercetări asupra polimerizării în emulsie, dar apar dificultăţi la reglarea vitezei de reacţie şi a compoziţiei copolimerului.

Fibrele s-au filat dintr-o soluţie în acetonă dar gelifierea prematură a soluţiilor de copolimer a constituit totuşi o dificultate. Fibrele se etirează pentru a ameliora rezistenţa. Punctele de înmuiere nu sînt suficient de ridicate pentru textile, în general, iar fibrele Vinyon sînt considerate a fi fibre termoplastice. Ele sînt rezistente la contracţie, la apă, sînt neinflamabile şi relativ ieftine. Fibra scurtă Dynel, care conţine 60% clorură de vinil şi 40% acrilonitril, a fost folosită la fabricarea păturilor, carpetelor, precum şi în industrie la fabricarea hainelor de protecţie, a filtrelor etc.

Unele tipuri de Vinyon (HH, ST, HST) sînt copolimeri de clorură de vinil şi acetat de vinil. Clorura de vinil pătrunde în copolimer mai rapid decît acetatul de vinil, astfel încît copolimerul format iniţial este mai bogat în clorură de vinil decît amestecul de monomer. Raporturile de reactivitate sînt de aproximativ : $r_{VCl}=2{,}0$ şi $r_{VAC}=0{,}3$. Polimerii de acest tip, se prepară prin polimerizare în masă sau în soluţie.

XXXIII.2. Saran

Acesta este numele dat unui mare număr de copolimeri cu clorură de viniliden. Cei cu largi aplicaţii în textile conţin în general 10—15% clorură de vinil monomer deşi s-au folosit şi copolimeri industriali care conţineau într-un caz 7,5% acrilat de etil şi în altul 13% clorură de vinil şi 2% acrilonitril. Copolimerii se prepară de obicei fie prin polimerizare în suspensie, fie prin polimerizare în emulsie. Clorura de viniliden pătrunde în copolimer mult mai rapid decît clorura de vinil. Raporturile de reactivitate sînt de aproximativ : $r_{VCl_2}=3{,}2$, $r_{VCl}=3{,}0$.

Copolimerii sînt denşi şi rezistenţi la solvenţi. Se filtrează din topitură sau se extrud formînd monofilamente. Aceşti copolimeri cristalizează rapid la temperatura camerei, aşa încît se impune răcirea lor înaintea etirării la rece pentru a le mări tenacitatea. Ei manifestă rezistenţă la apă şi la mulţi solvenţi organici, precum şi la acţiunea biologică de exemplu la dezvoltarea ciupercilor. Sînt inodori, incolori şi netoxici, dar se descompun sub acţiunea luminii solare dacă nu sînt stabilizaţi.

Fibrele Saran şi-au găsit multe aplicaţii la izolarea automobilelor, la jaluzelele pentru ferestere şi tapiţerii care pot fi uşor curăţate şi unde este necesar să nu existe pericolul atacului biologic sau atmosferic. Fibrele Saran îşi găsesc aplicaţii crescînde în fabricarea covoarelor din cauza stabilităţii şi rigidităţii lor.

XXXIII.3. Cianura de poliviniliden

Cianura de poliviniliden polimerizează rapid dacă este lăsată să stea la temperatura camerei şi polimerizarea sa este iniţiată de peroxizi şi ioni de hidroxil. Chiar şi apa poate iniţia polimerizarea, cu condiţia ca să se folosească drept inhibitori acizi sau reactivi care formează acizi.

Cianura de poliviniliden depolimerizează rapid la temperaturi relativ joase, aşa încît homopolimerul nu poate fi folosit în fabricarea fibrelor. Totuşi, cianura de viniliden copolimerizează cu esterii vinilici într-un sistem care alternează 1 la 1. S-au fabricat fibre din aceşti copolimeri de acetat de vinil-cianură de viniliden, la scară industrială.

XXXIII.4. Fluorura de poliviniliden

S-au preparat polimerii prin reacţia în apă cu iniţiatori peroxizi la 80 °C şi presiune de circa 1 000 at. Nu s-au folosit agenţi de emulsionare, dar polimerii au precipitat sub formă de pulberi sau mase poroase solubile în toluen, cloroform şi alţi solvenţi. Unele probe de polimer erau solubile numai în ciclohexanonă sau dimetilformamidă fierbinte. Aceşti polimeri sînt mai asemănători cu polietilena decît cu clorură de poliviniliden.

Polimerii devin lipicioşi în jurul temperaturii de 145 °C. Polimerii aceştia sînt mai stabili decît polimerii de clorură de viniliden, dar costul lor ridicat constituie un dezavantaj.

Polimerul s-a filat dintr-o soluţie de dimetilformamidă pentru formarea fibrelor care, după o etirare de peste 400%, la temperaturi de circa 190 °C deveneau lipicioase.

XXXIII.5. Situaţia actuală a polimerilor şi copolimerilor vinilici

Majoritatea polimerilor şi copolimerilor vinilici sînt mai puţin costisitori decît celelalte fibre textile sintetice. Stabilitatea şi proprietăţile lor îi fac, însă mai puţin utili în multe din aplicaţiile mai obişnuite ale fibrelor textile. Sînt folosiţi într-un mare număr de aplicaţii : în ţesături industriale, covoare, tapiţerie, paravane şi chiar în fabricarea hainelor din blană sintetică. Pe lîngă aceasta, se folosesc din ce în ce mai mult în producerea textilelor din cauza proprietăţilor lor unice de contracţie care le fac recomandabile în fabricarea ţesăturilor.

Proprietatea recent descoperită a polimerilor şi copolimerilor vinilici care permit reticularea lor într-un cîmp de radiaţii de mare energie, poate duce în viitor la descoperirea unor proprietăţi interesante şi utile ale acestor fibre. Dar capacitatea de reticulare nu este aceeaşi pentru

toţi polimerii şi în multe cazuri este însoţită de o degradare apreciabilă a proprietăţilor. Prin urmare nu rămîne decît ca timpul să ne arate care dintre fibrele vinilice pot fi ameliorate şi în ce măsură cu ajutorul reticulării prin iradiere.

O altă aplicaţie a radiaţiilor de mare energie — tendinţa de a iniţia polimerizările vinilice — poate deveni utilă. Această dezvoltare poate avea ca rezultat posibilităţi tehnologice unice.

Polimerii şi copolimerii vinilici îşi găsesc aplicaţii crescînde în domeniul fibrelor textile sintetice şi promit să devină şi mai importanţi în viitor.

XXXIV. Fibre polipropilenice

Acest nou tip de fibre sintetice poliolefinice au apărut recent, datorită lucrărilor Prof. Natta care a fost distins cu premiul Nöbel pentru realizarea polimerizării strereospecifice şi obţinerea polipropilenei izotactice [80, 81]. Producţia acestor fibre polipropilenice a început la noi în ţară în 1973 la C.F.S. Iaşi, pe baza tehnologiei ICECHIM.

XXXIV.1. Fibre textile din polipropilenă izotactică

Domeniul principal de utilizare a polipropilenei izotactice este industria textilă. Pentru obţinerea de fibre s-au elaborat pe plan mondial numeroase procedee de fabricaţie, care prevăd, în general, două faze tehnologice : extruderea şi etirarea.

Se obţin :
— fibre monofilamentare ;
— fibre polifilamentare ;
— fibre scurte în lungimi convenţionale.

În afară de acestea, din polipropilenă izotactică se produc şi benzi din folii, destinate ţesăturilor pentru ambalaje. Polipropilena izotactică se topeşte fără să se descompună. La temperaturi înalte, procesul de degradare determină o descreştere a greutăţii moleculare şi polidispersiei.

Pentru producerea fibrelor scurte, după extrudere şi etirare (operaţii comune tuturor fibrelor sintetice) urmează ondularea, uleierea (pentru obţinerea proprietăţii antistatice), termofixarea (pentru reducerea contracţiei) şi tăierea.

În anumite procedee, ordinea operaţiilor este modificată în funcţie de calităţile produsului final. Este cunoscut că procesul de extrudere a polimerului comportă trei faze :
— topirea ;
— extruderea ;
— etirarea.

În procesul de extrudere, viscozitatea polipropilenei topite reprezintă un element de foarte mare importanţă.

Viscozitatea absolută fiind mult prea mare nu permite curgerea polipropilenei prin filiera încălzită, datorită propriei sale greutăţi.

De aceea, topirea polimerului se efectuează într-un şurub melcat încălzit, care alimentează pompa dozatoare, în felul acesta se evită ridicarea viscozităţii prin scăderea temperaturii şi reducerea masei moleculare care influenţează direct proprietăţile mecanice specifice firelor din polipropilenă.

Viscozitatea reală a polimerului, care curge atît prin pompa dozatoare, cît şi prin filieră, este mult mai mică faţă de viscozitatea newtoniană, datorită înaltelor viteze de forfecare care se dezvoltă în pompă şi filieră.

Viteza mare de cristalizare şi influenţa acesteia în funcţie de temperatură, pun probleme deosebit de dificile pentru procesul de răcire a fibrelor după extrudere. În multe cazuri, aerul insuflat asupra fasciculului de fibre, înainte de a fi complet întărite, le poate deforma cu uşurinţă.

O problemă deosebită este umflarea fibrei după extrudere, în special la filamentele a căror fineţe este mai mică de 10 den. Umflarea fibrei poate determina neregularitatea preîntinderii şi neuniformitatea secţiunii.

Pentru a conferi fibrelor polipropilenice proprietăţi mecanice superioare, corespunzătoare utilizării lor, este necesar să se execute etirarea.

Gradul de etirare, precum şi temperatura necesară acestei operaţii, trebuie stabilite în funcţie de structura cristalină şi parametrii fizico-chimici ai fibrelor neetirate. La fibrele neetirate cu orientare cristalină foarte mare, cristaliţii formează între macromolecule o reţea de legături transversale, care reprezintă un obstacol atunci cînd se urmăreşte un grad mărit de orientare în zonele amorfe. Gradul de cristalizare al fibrelor etirate este întotdeauna mai mic decît al celor neetirate.

După etirare, fibrele se termofixează, urmărindu-se creşterea gradului de cristalizare şi stabilitatea dimensională.

XXXIV.2. Procesul tehnologic de obţinere a fibrelor polipropilenice

Cele mai utilizate metode industriale de extrudere a polipropilenei sînt următoarele :

XXXIV.2.1. *Extruderea din topitură*

Metoda permite utilizarea unei viteze de filare mărită, dar necesită măsuri deosebite de stabilitate a procesului tehnologic. Pentru producerea filamentelor din polimerul de polipropilenă izotactică, se folosesc temperaturi pînă la 250 °C (peste punctul de topire a polimerului izotactic de 175 °C), se obţine o masă topită, omogenă care se filtrează, se răceşte, se refiltrează şi se extrude.

Pentru realizarea unor filamente de mare voluminozitate și cu tenacitate ridicată, se aplică un procedeu care permite producerea directă a polipropilenei sub forma filamentelor (încrețite elicoidal), se utilizează o masă vîscoasă din polipropilenă cristalină cu indicele de topire mărit, care se extrude la 296 °C.

Filiera are 20 orificii rotunde, fiecare cu diametrul de 0,76 mm. Filamentele formate trec printr-o cameră de încălzire cilindrică, cu un diametru interior de 69,8 m și o lungime de 50,8 mm, partea superioară a acestei camere este plasată la 38 mm sub dispozitivul de filare. În interiorul camerei se menține o temperatură constantă de 360 °C. În continuare, filamentele se răcesc într-o cameră cilindrică, montată la 177,8 mm sub dispozitivul de filare.

În camera de răcire care servește la alimentarea cu aer la temperatura de 25 °C, filamentele circulă cu o viteză de 0,028 m/min. Înaintînd prin ghidajul pentru fire care le grupează în cablu, filamentele se înfășoară de patru ori în jurul cilindrilor de alimentare, care au o viteză periferică de 228 m/min. Cilindrii debitori au o viteză de 502,7 m/min, cablul fiind înfășurat de patru ori în jurul lor. Între cilindrii alimentatori și debitori se realizează o întindere a cablului de 220%.

Pentru răcirea cablului, cilindrii alimentatori se rotesc într-o baie rece. În continuare, cablul este înfășurat pe o bobină. Cînd se relaxează, filamentele de pe bobină se încrețesc spontan (cu cel puțin 15 încrețituri elicoidale) lungimea de fibră încrețită exprimată în țoli.

Încrețirea este suficient de regulată și uniformă, punctele de inversare a încrețiturii fiind aproximativ 3/25,5 mm. În cazul în care este destinat fibrelor de 40—120 mm, după relaxare, cablul este introdus în dispozitivul de tăiere.

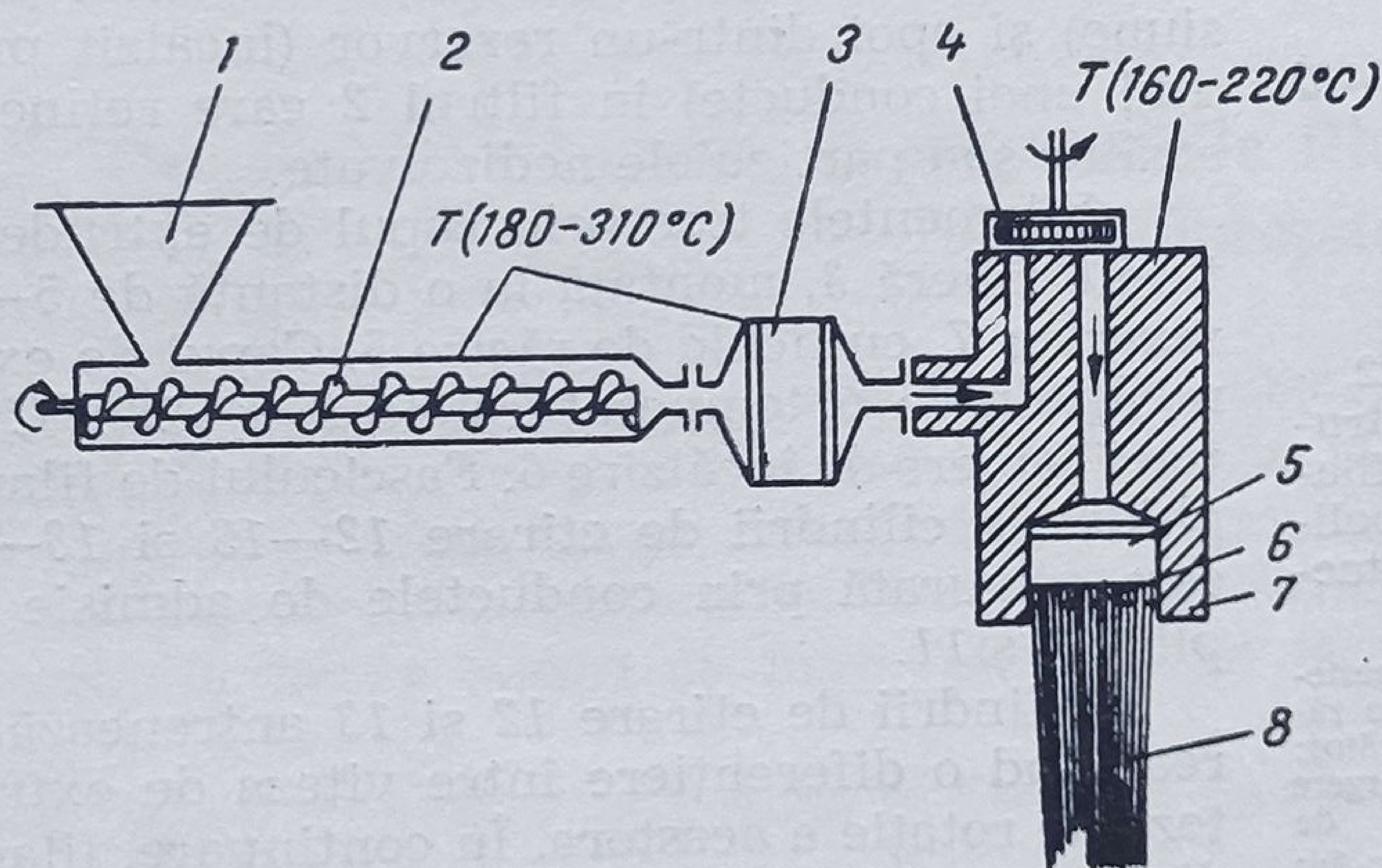


Fig. XXXIV.1. Procedeul de extrudere a filamentelor din topitura de polipropilenă izotactică :

1 — recipient cu polimer; 2 — alimentator cu șurub; 3 — filtrarea întîia; 4 — pompă; 5 — filtrul II; 6 — dispozitiv de filare; 7 — corp de filare; 8 — fibre.

XXXIV.2.2. *Extruderea în mediu umed*

Extruderea în mediu umed realizează o fineţe mai mare a fibrelor din topitură (fig. XXXIV.2).

Granulele de polipropilenă izotactică, dizolvate într-un solvent din grupa parafinelor sau cicloparafinelor, au o concentraţie de 10—18% poliolefină. Extruderea la cald se efectuează la temperaturi de 150—250 °C.

Este necesar să se evite fierberea la temperatura de extrudere, în acest scop se adaugă compuşi (cu un punct iniţial de fierbere de 150—380 °C), obţinuţi ca intermediari la fracţionarea petrolului şi care conţin parafine sau amestecuri de parafine şi naftene (ulei de parafină, ulei de cilindri etc.).

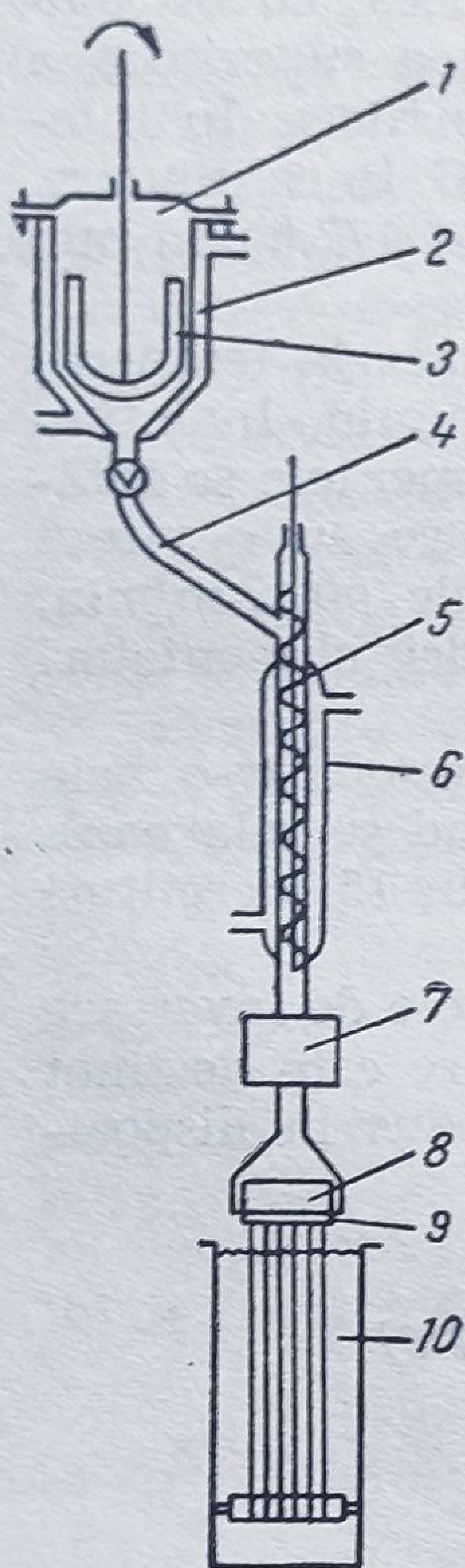


Fig. XXXIV.2. Procedeu de extrudere umedă a filamentelor de polipropilenă izotactică:

1 — rezervor de amestecare; 2 — manta de răcire; 3 — amestecător; 4 — conducta de curgere pentru amestecul de polimer şi ulei; 5 — şurub în formă de melc; 6 — manta de încălzire; 7 — rampă de filare; 8 — cap de filare; 9 — filieră; 10 — baia de coagulare.

XXXIV.2.3. *Extruderea în mediu uscat*

Viteza de extrudere este mult mai mare faţă de metodele descrise anterior, procedeul de fabricaţie necesită însă o cantitate mai mare de energie calorică, costurile de producţie cresc, iar căldura mare influenţează negativ calitatea fibrelor.

Procesul tehnologic îmbunătăţit al extruderii filamentelor polipropilenice în mediu uscat (fig. XXXIV.3) foloseşte răcirea cu lichid. Soluţia care se utilizează se prepară cu un solvent organic al polimerului polipropilenic, fiind introdusă într-un mediu inert (azot sub presiune) şi apoi dintr-un rezervor (încălzit prin intermediul unei conducte) în filtrul *2* care reţine substanţele străine sau particulele nedizolvate.

Filamentele trec prin capul de extrudere care conţine o filieră *3*, montată la o distanţă de 5—8 cm de un rezervor *7*, cu lichid de răcire *5*. Capul de extrudere este menţinut la o temperatură de 270—280 °C cu ajutorul unei camere de încălzire *6*. Fasciculul de filamente *4* este ghidat la cilindrii de etirare *12—13* şi *18—19*. Răcirea este asigurată prin conductele de admisie şi de preaplin *10* şi*11*.

Cilindrii de etirare *12* şi *13* antrenează filamentele realizînd o diferenţiere între viteza de extrudere şi viteza de rotaţie a acestora. În continuare, filamentele sînt dirijate prin conducătoare *14* şi *15* într-o baie *16* care conţine o soluţie de tensionare, ele trec, apoi printr-o serie de noi cilindri de etirare *18* şi *19* (care se rotesc în sens pozitiv) şi în final, trec la cilindrul înfăşurător *20*.

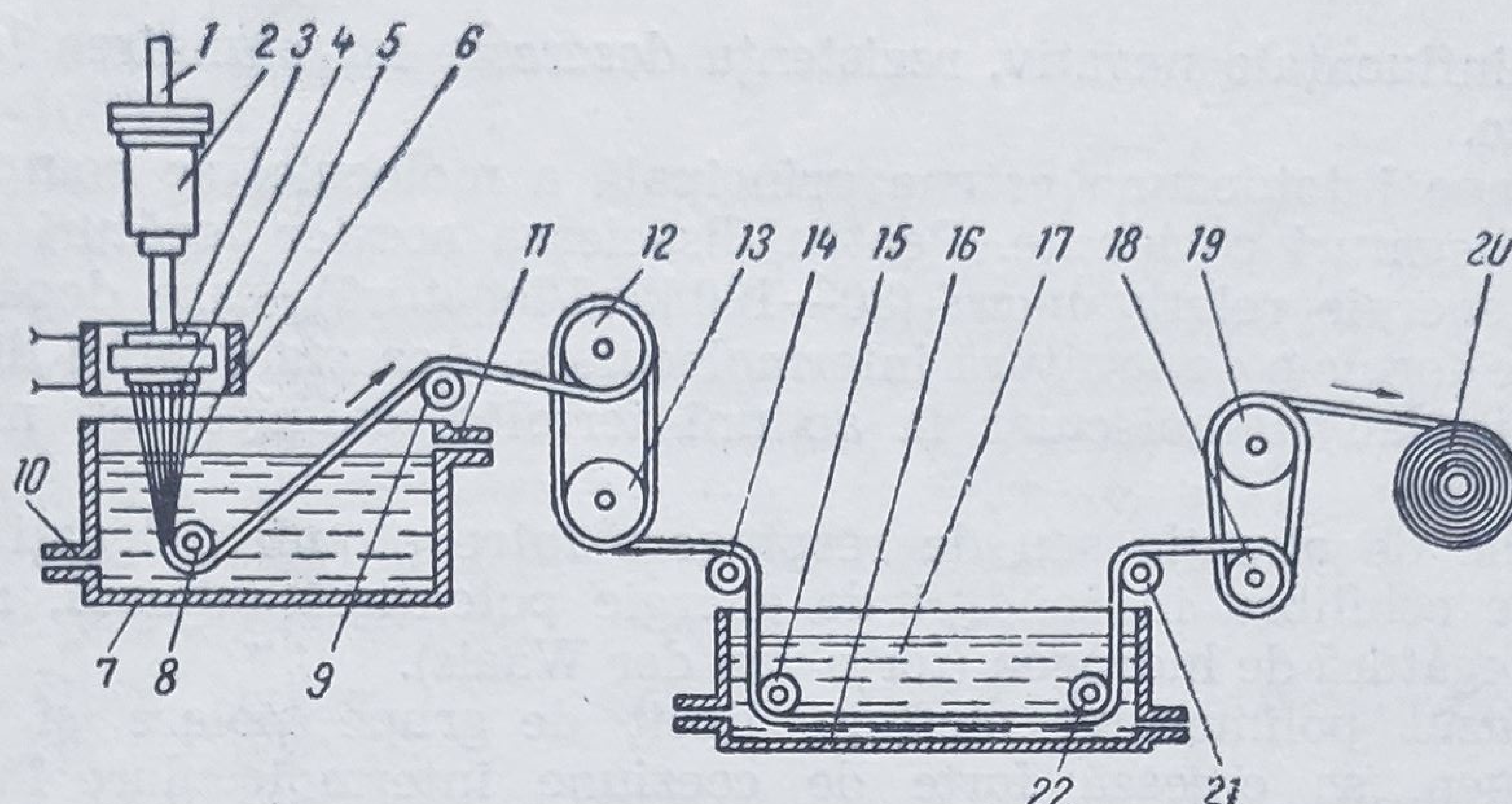


Fig. XXXIV.3. Procesul tehnologic de extrudere al filamentelor polipropilenice în mediu uscat, folosind răcirea cu lichid: *1* — conductă; *2* — filtru; *3* — filieră; *4* — filamente; *5* — lichid de răcire; *6* — cameră de încălzire; *7* — rezervor de răcire; *8, 9* — conducătoare de fir; *10, 11* — conducte de admisie și preaplin; *12, 13* — cilindri de etirare; *14, 15* — ghidaje; *16* — baia de tensionare; *17* — lichide de tensionare; *18, 19* — cilindri de etirare; *20* — cilindrul înfășurător; *21, 22* — ghidaje.

Între cele două perechi de cilindri *12—13* și *18—19* se realizează etirarea filamentelor care trec prin baie într-un procent de 200—220%.

Din punct de vedere al exploatării, toate aceste metode nu prezintă dificultăți deosebite, în comparație cu extruderea altor polimeri (poliesteri, polinitrilacrili etc.) ele sînt simple și folosesc procese tehnologice de producție stabile, dar mai ales economice, cu influențe favorabile asupra prețului de cost al fibrelor polipropilenice.

XXXIV.3. Parametrii structurali și proprietățile fibrelor polipropilenice

Lăsînd la o parte proprietățile de bază ale polipropilenei (greutatea specifică, punctul de topire) care nu mai pot fi schimbate în funcție de structură, alți parametri (stabilitatea dimensională, rezistențele la tracțiune și abraziune) prezintă o importanță deosebită în industria textilă și pot să varieze, în limite destul de mari, contribuind la modificarea proceselor tehnologice textile.

Se cunoaște faptul că atunci cînd masa moleculară medie se mărește, rezistența fibrelor crește.

Indicele de izotacticitate (procentul de polipropilenă izotactică în masa de fibre), raportat la masa totală, poate să varieze, influențînd calitatea fibrelor. Cînd acest indice scade sub 85—90%, proprietățile meca-

nice sînt influențate negativ, rezistența descrește iar alungirea la rupere se mărește.

Aproape întotdeauna catena principală a moleculei se compune din atomi cu legături covalente. Pentru disocierea acestor legături este necesară o energie relativ mare (80—100 kcal/legătură), care depășește ca intensitate formele de legătură intermoleculare. Aceasta explică disocierea catenei din lanțul molecular la acțiuni termice, chimice sau mecanice, excesive.

Forțele de atracție sau de respingere între atomii nelegați creează situații de echilibru în condiții de energie potențială minimă, realizînd punți de legătură de hidrogen (forțe van der Waals).

În cazul polimerului olefinic, lipsit de grupe polare și legături de hidrogen, se creează forțe de coeziune intermoleculare între atomii învecinați de carbon cu atomii de hidrogen care au valori de 0,5—1,5 kcal/moleculă.

În cazul în care procentul de polimer atactic sau procentul de polimer izotactic cu masa moleculară mică cresc, se produce o scădere a rezistenței fibrelor față de solvenți, inclusiv față de cei utilizați la curățirea chimică. Faptul are o importanță deosebită și impune o cunoaștere a componentei moleculare a fibrelor polipropilenice, în special atunci cînd sînt contractate cu uzina producătoare, ca și în faza de recepție. Aceste neajunsuri se pot elimina numai atunci cînd indicii de izotacticitate depășesc procentul de 96—97%.

Gradul de orientare al fibrelor influențează rezistența, iar gradul de cristalinitate, tenacitatea.

XXXIV.4. Caracteristici fizico-mecanice și chimice ale fibrelor din polipropilenă izolactică

Deși din punct de vedere chimic, toate tipurile de fibre polipropilenice au aceeași constituție, proprietățile lor sînt diferite în funcție de procedeele de fabricație.

Fibrele polipropilenice Merkalon produse de Polymer S.P.A. (Italia) sînt cele mai cunoscute pe piața Europeană. Alți producători mai sînt Teijin Ltd (Japonia), Incorporated Fibers (S.U.A.) și alții.

Tipuri de fibre polipropilenice. Au fost realizate mai multe tipuri de fibre pentru diferite domenii de utilizare, cu următoarele caracteristici :

Fibre polipropilenice tip S cu reziliență superioară (4,5—5,5 g/den), destinate pentru producția tip bumbac, lînă și în scopuri industriale.

Din producția curentă a fibrelor tip S fac parte :

— fibra scurtă cu finețea de 1,5 și 2,5 den și lungimea de 40 mm și 40—60 mm la fibre tip bumbac și 60 mm la fibre tip lînă ;

— cablu continuu, a cărui titlu global este de 360 000 den, titlul fibrei fiind de 2,5 den ;

— banda de intersecting, cu titlul de 2,5 den și tăietura oblică de 70—100 mm ;

— pală pieptănată, cu titlul fibrei de 2,5 den și tăietura oblică de 70—100 mm.

Fibre polipropilenice tip SR cu o înaltă reziliență și rezistență medie 2,5—3 g/den, destinate producției în domeniul lînii cardate, țesăturilor pentru mobilă, cuverturilor, pledurilor și covoarelor, în general pentru toate aplicațiile în care este necesară o fibră cu reziliență mare pentru obținerea condițiilor de suplețe, neșifonabilitate și volum.

Din producția curentă a fibrelor SR fac parte :

— fibra scurtă cu finețe de 6 și 15 den și lungimea de 60—80 sau 60—90—120 mm ;

— cablu continuu a cărui titlu global este de 360 000 den, titlul fibrei fiind de 6 den ;

— banda intersecting, cu titlul fibrei de 6 den și tăietura oblică de 70—100 mm lungime.

Fibrele polipropilenice tip DL și DO au structura moleculară modificată pentru a putea fi vopsită prin metode obișnuite, ele au finețea de 6 și 17 den și lungimea de 60—90—120 mm.

Fibrele polipropilenice tip SF, de mare voluminozitate cu titlul de 2, 5, 6 și 15 den, tăiate în lungimi de 40 și 60 mm.

Proprietățile fizico-mecanice principale ale fibrelor de polipropilenă sînt arătate în tabelul XXXIV. 1 și fig. XXXIV.4.

TABELUL XXXIV.1

Proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor de polipropilenă

Caracteristici	Fire	Fibre
Tenacitate (condiționată), în g/den	5−7	5−7,5
Tenacitatea fibrei umede, în raport cu cea uscată, în %	100	100
Alungire (condiționată), în %	15−25	18−25
Modulul de elasticitate inițial, în g/den	50−65	50−65
Rezistența la buclă, în %	85	85

Fibrele de polipropilenă sînt cele mai ușoare fibre sintetice cunoscute [82]. Greutatea specifică a fibrelor de polipropilenă este în general de 0,91—0,92 g/cm^3. S-au obținut și fibre de polipropilenă cu goluri în interior, avînd în stare neetirată greutatea specifică de 0,894 g/cm^3, iar după etirare și fixare de 0,904 g/cm^3. Greutatea specifică scăzută a acestor fibre constituie un avantaj important la fabricarea odgoanelor care plutesc în apă.

La prelucrarea textilă, datorită greutății specifice reduse, fibrele de polipropilenă au cea mai mare capacitate de acoperire. În raport cu bum-

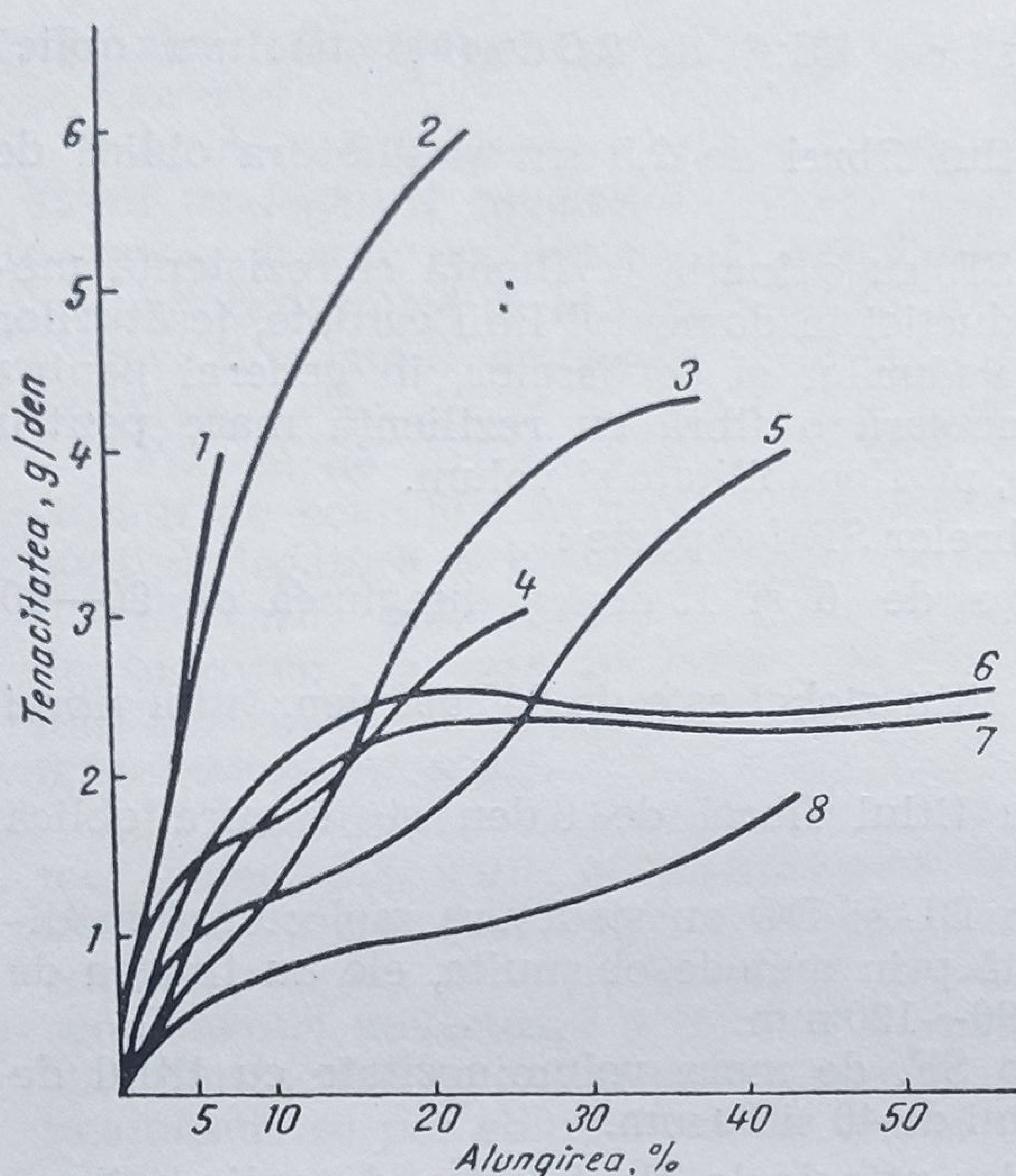


Fig. XXXIV.4. Curba sarcină-alungire pentru diferite tipuri de fibre :

1 — bumbac; 2 — polipropilenă; 3 — poliamidă; 4 — poliacrilonitril; 5 — poliester; 6 — polipropilenă SR; 7 — polipropilenă DL; 8 — lînă.

bacul au o capacitate de acoperire cu 65% mai mare.

Proprietăţile termice ale fibrelor de polipropilenă sînt deosebit de importante (temperatura de topire cuprinsă între 165 şi 175 °C şi temperatură de înmuiere între 149 şi 154 °C).

Fibra polipropilenică se situează printre fibrele cu cea mai mică conductibilitate termică, ceea ce prezintă o mare importanţă pentru anumite utilizări textile. Umiditatea fibrelor de polipropilenă este de 0,15%. La o umiditate relativă de 95%, adsorbţia de apă a monofilamentelor groase este sub 0,01%.

Stabilitatea la acţiunea luminii este mică, cu toate că şi în această privinţă s-au făcut în ultimul timp o serie de progrese însemnate. Rezistenţa la acţiunea unor agenţi chimici ai fibrelor de polipropilenă este foarte mare. Capacitatea tinctorială a fibrelor polipropilenice este foarte mică. Lipsa de afinitate pentru coloranţi constituie, alături de instabilitatea la acţiunea luminii, inconvenientul cel mai important al acestor fibre. Această dificultate a fost rezolvată parţial, prin producerea fibrelor vopsite în masă în urma utilizării unor pigmenţi corespunzători la granularea polipropilenei. În acelaşi scop se desfăşoară lucrări importante de cercetare axate de următoarele două linii directoare :

— modificarea chimică a polipropilenei sau a fibrelor de polipropilenă ;

— sinteza şi selecţionarea unor coloranţi pentru care polipropilena are o afinitate îmbunătăţită.

Fibrele polipropilenice se produc într-o gamă largă de fineţi (1,5—15 den) şi lungimi. Există tipuri cu tenacitate ridicată (circa 6 g/den) şi alungirea redusă (circa 25%), tipuri cu rezilienţă ridicată (circa 2,6 g/den) şi alungirea mare (circa 80%) [83].

Alte caracteristici fizico-mecanice realizate la aceste tipuri de fibră sînt :

— modulul de elasticitate ridicat (circa 65 g/den) ;
— rezistența la nod foarte bună (circa 95%) ;
— rezistența la buclă ridicată (circa 90%) ;
— rezistența la îndoiri repetate ridicată (circa 200 000).

Unele fibre polipropilenice destinate pentru odgoane și frînghii se produc cu proprietăți superioare sisalului (Tabelul XXXIV.2).

TABELUL XXXIV.2

Caracteristicile comparative ale diferitelor tipuri de odgoane și frînghii

Caracteristici	Odgoane și frînghii din :		
	fibră scindată din folie	fir filamentar polipropilenic	sisal
Rezistența, în t	8—9	7,5	4,0
Alungire la rupere, în %	16—22	20—45	10—15
Greutatea a 100 m frînghie, în kg	26,8	29	42,5

Fibrele filamentare se fabrică într-un sortiment cuprinzînd fineți de 86, 210, 420, 630 și 840 den.

Fibrele și firele din polipropilenă au un preț de cost mai mic decît firele poliamidice, poliesterice și poliacrilonitrilice, funcție de prețul materiei prime.

XXXIV.5. Domeniile de utilizare a fibrelor poliolefinice

Datorită caracteristicilor deosebite în ceea ce privește rezistența mare, combinat cu alungirea la rupere mică și greutatea specifică redusă a fibrelor polietilenice, acestea au putut pătrunde cu succes într-o serie de sectoare dominate pînă în prezent de fibre naturale și sintetice.

Primul domeniu în care firele filamentare polietilenice au fost utilizate cu foarte bune rezultate este cel al frînghiilor și odgoanelor în mediu marin, avînd în vedere caracteristicile deosebite în ceea ce privește hidrofobia. De asemenea aceste fibre s-au utilizat pentru șezlonguri, umbrele de soare și perdele de soare.

Datorită reducerii masive a prețului fibrelor polietilenice înregistrate în ultimul timp, acestea și-au găsit diverse utilizări în agricultură. Astfel s-au realizat plase protectoare contra grindinii. Aceste plase au o durată de utilizare de minimum cinci ani, avînd în vedere că au fost supuse unui tratament special în ceea ce privește rezistența la lumină.

Printre alte domenii de utilizare industrială a fibrelor polietilenice, trebuie menţionate diverse ţesături de filtre, în special filtre care lucrează în medii puternic acide care ar ataca orice alt tip de fibră.

Fibrele polietilenice se mai utilizează la producerea de benzi pentru jaluzele şi alte articole asemănătoare. S-au găsit o serie de utilizări pentru fibre polietilenice şi în amestec cu o serie de fibre naturale, permiţîndu-se astfel obţinerea unor rezistenţe îmbunătăţite.

Posibilităţile de utilizare a monofilamentelor de polipropilenă corespund în linii mari celor ale monofilamentelor de polietilenă de joasă presiune. Trebuie menţionat faptul că în toate cazurile în care este necesară o stabilitate la lumină se preferă utilizarea polietilenei. Spre deosebire de polietilenă, filamentele de polipropilenă au o rezistenţă mai mare şi un punct de înmuiere mai ridicat, fiind deci preferate în acele domenii unde sînt necesare astfel de caracteristici [84, 85].

Polipropilena are o cristalinitate atît de ridicată încît la o stabilizare corespunzătoare poate fi utilizată la producerea periilor şi măturilor.

În ultimul timp, fibrele polipropilenice au început să fie utilizate pe scară largă şi acestea în special în S.U.A., la producerea covoarelor. Rezistenţa mare la frecare, rezistenţa la murdărire şi posibilitatea curăţirii uşoare, permit utilizarea acestei fibre pentru o serie de articole decorative.

În ultimul timp fibrele polipropilenice au început să fie utilizate şi în sectorul tricotajelor. Aici ele se utilizează pentru lenjerie de corp, cît şi pentru îmbrăcăminte exterioară, atît 100% cît şi în amestec cu lînă sau bumbac. În amestec ele îmbunătăţesc rezistenţa la frecare a produselor.

Produsele tricotate din fibre polipropilenice sînt rezistente la acţiunea insectelor şi microbilor, putînd fi spălate la temperaturi ridicate fără apariţia fenomenului de împîslire [86].

Pînă în prezent fibrele polipropilenice au fost utilizate în special pentru produse tricotate obişnuite. În prezent, s-au încheiat lucrări de cercetare pentru realizarea de amestecuri de fibre polipropilenice cu contracţie normală, cu fibre cu contracţie mărită sau amestecul de lînă cu fibre polipropilenice cu contracţie mărită în vederea realizării unor fibre voluminoase. Realizarea fibrelor polipropilenice cu contracţie mărită deschide noi şi largi domenii de utilizare.

Deosebit de interesante şi promiţătoare sînt fibrele polipropilenice încreţite. În mod industrial se produc fire filamentare voluminoase încreţite de diferite tipuri. Aceasta în special în Japonia pentru îmbrăcăminte exterioară (filamente fine) şi în S.U.A. pentru covoare (filamente groase).

În ultimul timp s-au realizat fibre speciale care permit o bună vopsire [87].

Trebuie subliniate în mod deosebit strădaniile de realizare de fibre de polipropilenă modificate. Modificarea polipropilenei se aplică pentru a îmbunătăţii în special unele proprietăţi, sau a-i conferi proprietăţi noi [88]. O atenţie deosebită se acordă încercărilor de a mări afinitatea polipropilenei pentru coloranţi.

XXXIV.6. Încercări de vopsire a fibrelor polipropilenice

Dacă pentru celelalte fibre sintetice produse industrial în țară la noi (Relon, Melană și Terom) există procedee industriale corespunzătoare obținerii paletei mari de nuanțe, a unui randament coloristic ridicat, a unor rezistențe acceptabile și a uniformității procesului de vopsire, pentru fibrele polipropilenice nou apărute, procesul de vopsire ridică încă probleme [89]. Lipsa unor grupe polare cu funcția de centru de vopsire și a permeabilității reduse printre coloranți, impun modificarea lor în scopul introducerii grupelor receptoare pentru coloranți sau a unor cantități mici de metal (Al, Cd, Ca, Mg, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn) care formează complecși colorant-metal [90, 94]. Creșterea permeabilității prin acțiunea corpului electric de înaltă frecvență s-a dovedit a constitui o altă cale de activare a procesului de vopsire [89]. Posibilitatea vopsirii fibrelor polipropilenice nemodificate este încă limitată la nuanțe pastel sau medii și cu rezistență medie la lumină [95].

Luînd în considerare faptul că pentru fibrele sintetice, coloranții de dispersie reprezintă o clasă general aplicabilă, cercetările au fost orientate spre utilizarea acestei clase de coloranți, asupra căreia cîmpul electric de înaltă frecvență are o acțiune de dispersare și de uniformizare a procesului de vopsire.

XXXIV.7. Fibre poliolefinice din folii

Fibrele (benzile) de polipropilenă din folii de polipropilenă denumite și fibre sintetice de bast, deschid posibilități largi pentru înlocuirea fibrelor liberiene naturale a căror producție ca volum, calitate și preț nu sînt satisfăcătoare.

Prin utilizarea fibrelor, respectiv a benzilor din polipropilenă se deschide un sector larg de utilizare, care pînă acum era deținut de fibrele liberiene. Un factor important îl constituie faptul că costul mașinilor pentru producerea foliilor este mult mai redus decît costul mașinilor obișnuite cu filiere pentru producerea fibrelor sau firelor.

Pentru aceasta se utilizează două metode : prima metodă prevede tăierea foliei în benzi subțiri care se pot utiliza în țesătorie sub formă de fir (asemănător metodei de producere a firelor de hîrtie în S.U.A.), iar cea de a doua metodă constă în scindarea foliei în fibre cu formă neregulată, asemănătoare din multe puncte de vedere cu fibrele tehnice liberiene [96, 97].

Benzile din polipropilenă se pot utiliza cu succes la producerea dosului de covoare. De asemenea, aceste benzi respectiv fire, se utilizează pentru producerea sacilor. Acești saci au o bună stabilitate dimensională și se folosesc pentru ambalarea produselor alimentare, produselor minerale, chimicalelor, îngrășămintelor, fibrelor etc.

S-au elaborat metode de producere a sacilor, ţesuţi din benzi de polietilenă de înaltă presiune care au o lăţime de 3—10 mm [96]. Alungirea la rupere a acestora este de 20—25% faţă de 3% cît este la fibra de iută. Pentru a preveni o alunecare a benzilor, ele sînt supuse unui finisaj special. Costul acestor benzi este de circa 25—50% mai redus decît al fibrelor filate, ceea ce reprezintă un avantaj deosebit de important pentru realizarea acestui tip de produse care trebuie să fie cît mai ieftine.

Fibrele obţinute prin scindare sînt destinate în primul rînd pentru înlocuirea sisalului la producerea odgoanelor, frînghiilor. Odgoanele şi frînghiile realizate din aceste fibre ieftine sînt deosebit de rezistente, au o alungire redusă şi au o suficientă rigiditate. În tabelul XXXIV.2 s-au arătat unele caracteristici comparative ale frînghiilor obţinute din diverse tipuri de fibre.

Frînghiile obţinute din fibre scindate din folii se remarcă prin alungire redusă. Acestea sînt destinate pentru plase de pescuit, plase pentru ridicat greutăţii etc. [98, 99].

Bibliografie

1. * * * Comunicare C.I.R.F.S. în Textiles chemique nr. 4/1971, p. 1—3, nr. 5/1971, p. 1—5.
2. Zollinger, H. Chemiefasern, 21, nr. 5, 1971, p. 350.
3. Treiber, E. Chemiefasern, 17, nr. 5, 1967, p. 344.
4. Böhringer, H. Tekstilnaia promîşlenosti, 26, nr. 11, 1966, p. 12.
5. Bolland, F. Chemiefasern, 13, nr. 1, 1963, p. 42 şi 13, nr. 2, 1963, p. 106.
6. Behle, G. şi Haas, H. Chemiefasern, 17, nr. 2, 1967, p. 134.
7. Puls, O. Physikalische Eigenschaften der Polyamiden in Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten (prezentată la Dorbirn — Austria — 14—16.VI.1967, la a şasea Sesiune internaţională în problema fibrelor chimice).
8. Biesser, H. şi Hesse, R. Chemiefasern, 17, nr. 4, 1967, p. 262.
9. Calistru, Elena. Tehnologia fibrelor sintetice, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966, p. 18.
10. Schlack, P. ş.a. Chemische Textilfasern, Stuttgart, Enke Verlag, 1952, p. 208.
11. Hopf, H. ş.a. Die Polyamide, Berlin, Verlag Springer, 1954, p. 17.
12. Tippets, E. A. Chemiefasern, 16, nr. 17, 1966, p. 533.
13. Nudnig, H. Textil Praxis, 22, nr. 3, 1967, p. 157.
14. Kajüter, E. Chemiefasern, 27, nr. 2, 1967, p. 139.
15. Simionescu, Cr. şi Oprea Cl. Tratat de chimia compuşilor macromoleculari, vol. I, Bucureşti, M.E.I., Editura didactică şi pedagogică, 1973, p. 68.
16. Simionescu, Cr. şi Feldman, D. Tratat de chimia compuşilor macromoleculari, vol. II, sub tipar, Bucureşti, M.E.I., Editura didactică şi pedagogică, 1974.
17. Lupu Al. şi Bosică, S. Fibre sintetice, Bucureşti, Editura tehnică, 1965.
18. Klare, H. ş.a. Synthetische Fasern aus Polyamiden-Technologie und Chemie, Berlin, Akad. Verlag, 1963.
19. Kummel, R. Melliand Textil Berichte, 35, 1954, p. 725.
20. Rogovin, Z. A. Osnovîi himii i technologhii proizvodstva himiceskih volokon, Moscova, Ghizleg prom, 1957.
21. Klare, H. Textil und Faserstofftechnik, 2, 1951, p. 131 şi 2, 1952, p. 241.
22. Sadov, F. ş.a. Himiceskaia technologhiia voloknistîh materialov, Moscova, Ghizlig prom. 1952, p. 755.
23. Kukin, G. N. Technologhiia voloknistîh materialov, Moscova, 1949.
24. Tairov, ş.a. Oborudovanie zavod isskustoennîh volokon, Moscova, Ghizleg prom. 1955.
25. Spurling, K. Textil u. Faserstofftechnik, 1953, p. 441.
26. Inderfurt, K. A. Nylon Technology, London, Ed. Mc. Graww Hiell, 19, 1953, pag. 117.
27. Fourné, Fr. Synthetische Faser, Stuttgart, Konradin Verlag, 1953.
28. * * * Textil S.S.R., 11, 1958, p. 339.
29. Bayer, O. Angew. Chem., 59, 1947, pg. 257 ; 16, 1962, p. 621.
30. Rogovin, Z. A. Osnovîi himii i technologhii proizvodstva himiceskih volokon, Tom. II, Moscova, Proizvodstva sinteticeskih volokon, 1964, p. 98.
31. Gregg, R. A. American Dyestuff Rep. S.U.A., 53, 1964, p. 38.
32. Lassy, T. Lezinger Bericht, nr. 15, oct. 1966, p. 22.

33. Röhrig, W. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendungsgebiete von Elastomerfaden. Comunicare la Dornbirn (Austria), 14—16.VI.1967, Sesiune internaţională fibre chimice.
34. Lumpp, K. Chemiefasern, **16**, nr. 11, 1966, p. 872.
35. Breumniger, A. Melliand Textilberichte, **48**, nr. 3, 1967, p. 253.
36. Eisinmann, K. H. Kunststoffe, **10**, 1972, p. 638.
37. Berg, H. Chemiefasern Textilindustrie, 22, nr. 3, 1972, p. 215.
38. Mark, H. F. ş.a. Man Made Fibers Science and Technology, vol. I., New York, Interscience Publishiers, 1967, p. 1.
39. Mark, H. F. ş.a. Encyclopedia of polymer Science and Technology, vol. 6. New York, Interscience Publis. 1967, p. 505.
40. Ludwig, H. Polyesterfasern — Chemie und Technologie, Berlin, Akademie Verlag, 1965.
41. Rozmarin, Gh. ş.a. Tehnologia fibrelor poliesterice, în manuscris, Bucureşti, Editura tehnică, 1974.
42. Drăguş, C. şi Ioan, Gh. Anvelope, lucrare de sinteză ICECHIM, Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Bucureşti, 1972, p. 79.
43. Gobarceva, V. O. Kolloidnîi Jurnal, **1**, 1958, p. 38.
44. Mihailov, N. N. ş.a. Textilnaia prom. 2, 96, 1958, p. 96.
45. Vasiliev, I. V. Textilnaia promîşlenosti, **27**, 11, 1967, p. 11.
46. Rădulescu, S. ş.a. Prelucrarea textilă a fibrelor sintetice, Bucureşti, Editura tehnică, 1962, p. 25.
47. Koch, P. A. Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie, 69, 6, 1967, p. 375.
48. Trevere, J. Physikalisch-technische Eigenschaften Hoechst, Frankfurt, R.F.G., 1964, (prospect în limba română).
49. * * * Die physikalischen Eigenschaften von Terylene Yorkshire, I.C.I. Harrogate, 1964, 5. p.
50. Schafers, G. ş.a. Chemiefasern, **16**, 7, 1966, p. 559.
51. Calistru, E. Industria textilă nr. 5, 1973, pg. 265.
52. Schadel, M. Deutsche Textilchemik, **15**, 8, 1965, p. 405.
53. Huschke, R. ş.a. Deutsche Textilchemik, **15**, 8, 1965, p. 411.
54. * * * Ruber age, **103**, 2, 1971, p. 61.
55. * * * Compararea tehnico-economică a cordului, viscoză, poliamidic de sticlă şi de oţel, publicaţie CAER, anexa 8 T, 1969.
56. * * * Buletin informativ tehnico-ştiinţific, Uzina Danubiana, Nr. 2, 1967.
57. * * * Ruber age, **5**, 1970, p. 72.
58. * * * Ruber World, **161**, 6, 1970, p. 59.
59. * * * Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, **6**, 1965, p. 391.
60. * * * Revue géneral de Caoutchouc et des Plastiques **47**, 1970, p. 285.
61. Desorte, A. Textiles chimiques, nr. 4, 1971, p. 4.
62. Alfrey J. Prince, J. Polymer Sci. 2, 1947, p. 101.
63. * * * Brevet S.U.A., 2, 123, 599 (1946).
64. * * * Ind. Eng. Chem. **37**, 1945, p. 482.
65. Fourné, F. Chemiefasern, **21**, nr. 5, 1971, p. 369.
66. Krasnov, E. P. ş.a. Faserforschung und Textiltechnik, 22, nr. 4, 1971, p. 703.
67. * * * Fibre artificiale şi sintetice. Noutăţi. număr special, Centrul de documentare al Ind. Petrolului şi chimiei, iulie 1964, p. 43.
68. * * * Man-Made Textile Encyclopedie, New York, Textile Book Publishirs. Inc. 1959, Cap. I. p. 2.
69. Iukelson, I. I. Tehnologia sintezei organice de bază, Bucureşti, Editura tehnică, 1960, p. 195.
70. Kirk, E. R. ş.a. Encyclopedia of chemical Tehnologhii, New York, Interscience Publish. Inc. 1967, p. 287.
71. Cociaşu, G. A. ş.a. Materiale plastice-elastomeri-fibre sintetice, **11**, 1971, p. 595.
72. * * * Materiale plastice, nr. 1, 1970, p. 36.

73. * * * Prospect Hoechst K.B. 13, 678.
74. Montermoso, J. C. Rubber Chem. Technol., **34**, 1961, p. 1521.
75. * * * Prospect I.C.I. Fluor F 6a cf. 11.
76. * * * Ind. Chem. 49.536, 1962, p. 77.
77. Korşak, V. V. Progrese în chimia polimerilor, Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1968, p. 214.
78. Zazulmia, M. N. ş.a. Himia i himiceskaia tehnologhia, **1**, 1958, p. 137.
79. Ionescu Muscel, I., ş.a. Fibrele policlorvinilice în fabricaţia produselor textile, vol. I. Bucureşti, M.I.U. Centrul de documentare şi publicaţii tehnice, 1971, p. 19.
80. Roll, Manfred. Fibre artificale şi sintetice noi şi utilizarea lor în industria textilă, Bucureşti, I.D.T., 1967, p. 27.
81. Greavu, V. Fibre textile din polipropilenă, vol. I. Bucureşti, Centrul de documentare şi publicaţii tehnice, M.I.U., 1973, p. 33.
82. * * * Prelucrarea fibrelor polipropilenice, Bucureşti, Institutul de cercetări textile, 1966, p. 17.
83. * * * Fibra polipropilenică. Fibre tip SE. SR. Polymer. Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1964, (prospect în limba italiană).
84. Natta, E. Neue Entwicklungen der Polypropylenfaser. Comunicare la Dornbirn (Austria), 14—16.VI.1967.
85. * * * Fibra propilenică. Aplicaţiuni industriale. Polymer Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1973 (prospect în limba italiană).
86. * * * Fibra propilenică Maglieria e calzeterie. Polymer Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1963.
87. * * * Fibra propilenică, Tingibile tipo D. R. Polymer Gruppo Montecatini, Milano (Italia), 1965.
88. Ost, P. Chemiefasern, **17**, nr. 6, 1966, p. 480.
89. Vălu, F. ş.a. Buletinul Institutului Politehnic sub tipar, 1974.
90. * * * Spiner Weber Textil-Veredlung, **7**, 1964, p. 66.
91. * * * American Dystuff Reporter, **54**, nr. 4, 1965, p. 107.
92. Morozova, I. ş.a. Izv. vîss. ucceb. zav. Tehnologhii Textilnoi Prom. **1**, **2**. 1970, p. 41, p. 93.
93. Hartley, P. American Dystuff Rep., **5**, 1966, p. 32.
94. * * * The Dyer, **2**, 1960, p. 66.
95. Alkan, G. ş.a. Kolorisztikai Ertesitö, **14**, 1972, p. 146.
96. Butovici, V. M. Textilnaia promîşlenosti, **27**, 4, 1967, p. 27.
97. Ford, J. K. The Split-fibers situation-Man-Made textiles, **43**, mai 1968, p. 26.
98. * * * Textile Welkly, **66**, 1966, p. 593.
99. * * * Textile Recorder, 82, 1964, p. 61.